

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно – фізичний факультет

Кафедра ливарного виробництва чорних і кольорових металів

«На правах рукопису»  
УДК 621.745.55

До захисту допущено  
Завідувач кафедри  
М.М. Ямшинський  
(ініціали, прізвище)

«    »    2018 р.

## **Магістерська дисертація**

зі спеціальності 8.05040201 Ливарне виробництво чорних і кольорових металів і сплавів  
(код і назва спеціальності)

на тему: **«Модифікування залізовуглецевих розплавів нанодисперсними порошковими матеріалами»**

Виконав : студент 6 курсу, групи ФЛ-62м

Поліно Вячеслав Павлович  
(прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Науковий керівник

д. т. н., заст. Директора НАН України.,  
Верховлюк А.М.

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Консультант з  
експериментальної  
частини

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

к. т. н., Сергієнко Р.А.  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Консультант з  
організаційно-  
економічної  
частини

к.е.н., ст.викл. Нараєвський С. В.  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Консультант з  
нормоконтролю

к. т. н., доц., Федоров Г. Є.  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент

д. т. н., заст. директора НАН,  
Шинський О.Й.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ

—

2018

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет Інженерно – фізичний

Кафедра Ливарного виробництва чорних і кольорових металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05040201 Ливарне виробництво чорних і кольорових металів і сплавів

Спеціалізація Художнє та ювелірне литво

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ М.М.Ямшинський  
(підпис) (ініціали, прізвище)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

**ЗАВДАННЯ  
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ**

Поліно Вячеславу Павловичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: «Модифікування залізовуглецевих розплавів нанодисперсними порошковими матеріалами»,

науковий керівник Верховлюк Анатолій Михайлович, д.т.н.,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «22» березня 2018 р. № 994-с

2. Термін подання студентом дисертації 13 травня 2018 р.

3. Об'єкт дослідження: особливості взаємодії нанорозмірних частинок з залізовуглецевими сплавами

4. Предмет дослідження: особливості впливу нанорозмірних лігатур-модифікаторів на структуроутворення в залізовуглецевих сплавах

5. Перелік питань, які потрібно розробити: 5.1 Виконати літературний огляд за темою дисертації; 5.2 Підготувати наноструктурні лігатур-модифікатори; 5.3 Розробка методики дослідження; 5.4 Дослідити вплив наноструктурних лігатур-модифікаторів на структуроутворення в залізовуглецевих сплавах 5.7 Розробити організаційно-економічну частину роботи; 5.8 Розробити бізнес-проект; 5.9 Сформулювати загальні висновки та рекомендації.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу : 6.1 Постановка задач і методики дослідження (3 слайди); 6.2 Результати експериментів (7 слайдів); 6.3 Висновки (1 слайди)

7. Перелік публікацій: 7.1. «Наноструктурні модифікатори для залізовуглецевих сплавів» /Верховлюк А.М., Сергієнко Р.А., Поліно В.П./ Дев'ята міжнародна науково-технічна конференція. Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2017 (КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ). 7.2. «Особливості взаємодії нанопорошків з металевими розплавами»/ М. В. Афанасієв, В. П. Поліно / сьома науково-практичної конференції молодих вчених Нові ливарні технології і матеріали у машинобудуванні, – 2018 (ФТІМ НАН України, м. Київ) дата публікації 30 травня.

#### 8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Сергієнко Р.А., к.т.н.		
Організаційно-економічна частина	Нараєвський С.В., старший викладач		

9. Дата видачі завдання 5 вересня 2016 р.

#### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Переддипломна науково-дослідна практика	05.02...07.03.18 р.	
2	Аналітичний огляд літератури	05.02...01.03.18 р.	
3	Приготування наноструктурних лігатур-модифікаторів	07.03...14.03.18 р.	
4	Проведення плавів	14.03...18.03.18 р.	
5	Дослідження отриманих зразків	18.03...30.03.18 р.	
6	Обговорення результатів досліджень	30.03...23.04.18 р.	
7	Формулювання висновків	23.04...25.05.18 р.	
8	Оформлення дисертації та презентації	25.04...14.05.18 р.	
9	Рецензування дисертації	15.05...18.05.18 р.	
10	Захист роботи	22.05.2018 р.	

Студент

(підпис)

Науковий керівник

(підпис)

Поліно В.П.

(прізвище, ініціали)

Верховлюк А.М.

(прізвище, ініціали)

## РЕФЕРАТ

**Магістерська дисертація:** 73 с., 11 рис., 6 табл., 92 посилань,  
2 додатки.

**Об'єкт дослідження** – процес взаємодії нанорозмірних частинок з залізовуглецевими сплавами.

**Предмет дослідження** – вплив нанорозмірних лігатур-модифікаторів на хімічний склад та структуруутворення в залізовуглецевих сплавах

**Мета роботи** – дослідження впливу наноструктурних модифікаторів на структуруутворення в залізовуглецевих сплавах.

**Методи дослідження** – в роботі використано сучасні методики отримання нанорозмірних частинок модифікаторів, а також різні способи їх введення в розплав.

**Результати досліджень** – визначено оптимальну масову частку нанопорошку, що забезпечить максимальне подрібнення структури сплаву та забезпечить високий рівень властивостей.

Установлено, що незалежно від хімічного складу наночастинок, їх кристалічної будови просторової групи, структурного типу, періоду гратки, щільності, температури плавлення та інших параметрів, усі досліджені наночастинки мають близький модифікуючий ефект, незважаючи на істотні структурні відмінності.

**Ступінь упровадження** – зразки пройшли лабораторні випробовування.

**Галузі застосування** – машинобудування, металургія.

**Прогнозовані припущення** – модифікування наноструктурними частинками залізовуглецевих сплавів доцільно використовувати для покращення механічних властивостей.

**НАНОЧАСТИНКИ, МОДИФІКУВАННЯ, ОТРИМАННЯ  
НАНОЧАСТИН, ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВІ СПЛАВИ, СТРУКТУРА, КАРБІД  
ТИТАНУ, КАРБІД ВОЛЬФРАМУ, ОКСИД КРЕМНІЮ**



## ABSTRACT

**Master's dissertation:** 73 p., 11 Rice, 6 tabl., 92 References, 2 Attachments

**The object of research** - the process of interaction of nanosized particles with iron-carbon alloys.

**Subject of research** - the effect of nanosized ligatures-modifiers on the chemical composition and formation of iron-carbon alloys.

**The purpose of the work is to study the influence of nanostructural modifiers on the structure formation in iron-carbon alloys.**

**Methods of research** - modern methods of obtaining nanosized particles of modifiers, as well as various methods of their introduction into the melt, have been used in this work.

**The results of the research** - the optimum mass fraction of nanopowder is determined, which will ensure the maximum grinding of the alloy structure and provide a high level of properties.

It has been established that, regardless of the chemical composition of nanoparticles, their crystalline structure of the spatial group, structural type, lattice period, density, melting temperature and other parameters, all nanoparticles investigated have a similar modifying effect, despite significant structural differences.

**The degree of implementation** - the samples were laboratory tests.

**Areas of application** - machine building, metallurgy.

**Forecasted assumptions** - the modification by nanostructured particles of iron-carbon alloys should be used to improve mechanical properties.

**NANO PARTS, MODIFICATION, RECEIPT OF NANOPLASTIC PARTS, GAS CERTAIN ALLOYS, STRUCTURE, TITANIUM CARBIDE, CARBIDE OF TOLFRAM, SILKOXIDE OXIDE**

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	9
1.1 Загальні уявлення про модифікування металів і сплавів на основі заліза.....	9
1.2 Традиційні модифікатори для чавунів.....	10
1.3 Модифікатори для чавунів на основі нанодисперсних порошкових матеріалів.....	11
1.3.1 Зародження твердої фази в розплаві на нанорозмірних частинках.....	15
1.4 Деякі методи отримання нанодисперсних частинок.....	17
1.4.1 Термічне випаровування.....	17
1.4.2 Метод електроерозії .....	18
1.4.3 Розкладання сполук, які містять метали під дією ультразвуку..	18
1.4.4 Відновлення сполук, які містять метали.....	18
1.4.5 Синтез в оборотніх (інвертованих) міцелах.....	19
1.4.6 Метод плазмохімічного синтезу.....	19
1.4.7 Метод механохімічної обробки.....	20
1.5 Висновки та задачі дослідження.....	22
2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	24
2.1 Дослідження фазового складу та структури нанодисперсних порошків.....	24
2.2 Приготування лігатур-модифікаторів та розробка способу введення нанорозмірних частинок в розплав чавунів.....	25

2.3 Висновки до розділу 2.....	35
3 ОБРОБЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ РОЗПЛАВ ЧАВУНУ.....	37
3.1 Висновки до розділу 3.....	44
4 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА.....	45
4.1 Техніко-економічне обґрунтування НДР.....	45
4.1.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження.....	45
4.1.2 Цілі і завдання НДР.....	45
4.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження.....	46
4.2.1 Заробітна плата науково-дослідницького персоналу.....	46
4.2.2 Єдиний соціальний внесок.....	48
4.2.3 Витрати на спеціальне обладнання для проведення експериментів.....	48
4.2.4 Витрати на матеріали.....	48
4.2.5 Витрати на службові відрядження.....	49
4.2.6 Інші витрати за темою.....	49
4.2.7 Накладні витрати.....	50
4.3 Економічна ефективність НДР.....	51
4.3.1 Висновки до розділу.....	54
5 БІЗНЕС ПРОЕКТ.....	55
5.1 Склад команди.....	55
5.2 Назва проекту.....	55
5.3 Короткий опис проекту.....	55
5.4 Бізнес модель.....	56
5.4.1 Цінний продукт.....	56
5.4.2 Сегмент споживачів.....	56
5.4.3 Канали збуту.....	56
5.4.4 Взаємодія із споживачами.....	57
5.4.5 Прибуток (монетизація).....	57
5.4.6 Ключові види діяльності.....	57

	7
5.4.7 Ключові ресурси.....	58
5.4.8 Ключові партнери.....	58
5.4.9 Витрати.....	58
5.5 Споживчі властивості товару.....	58
5.6 Дослідження ринку.....	58
5.7 Дослідження конкурентного оточення.....	59
5.8 Маркетингова стратегія просування.....	59
5.9 Елементи фінансового плану.....	59
5.9.1 Опис бізнес-проекту.....	59
5.9.2 Опис товару/ послуги/ технології.....	60
5.9.3 Маркетинг та продаж.....	60
5.9.4 Фінансовий план.....	60
5.9.5 Резюме.....	61
ЗАГАЛЬНІ	
ВИСНОВКИ.....	62
ПЕРЕЛІК	
ПОСИЛАНЬ.....	63
ДОДАТОК	
А.....	74
ДОДАТОК	
Б.....	76

## ВСТУП

Підвищення рівня властивостей відомих і розробка нових металевих матеріалів ґрунтується, в основному, на застосуванні рафінувальних переплавів, легування, модифікування і термічної обробки. В даний час багато зусиль направлено на зниження маси металевих конструкцій. Це пов'язано з прагненням зменшити витрати матеріалів і енергоресурсів. У країнах Європи і США, де постійно зростають обмеження на викиди вуглекислого газу в атмосферу, виробники прагнуть знизити вагу автомобілів, щоб зменшити споживання палива. Значне підвищення фізико-механічних характеристик металів та їх сплавів можливо за допомогою модифікування порошковими наноматеріалами, що дозволить знизити масу виробів при збереженні необхідних характеристик міцності. В даний час в літературі з'являються нові терміни – “наномодифікатори” і “наномодифікування”, коли в метали і сплави додають нанорозмірні частинки. Тому дослідження цього питання є в наш час найбільш актуальним та преспективним.

# 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 1.1 Загальні уявлення про модифікування металів і сплавів на основі заліза

У літературі можна зустріти різні визначення поняття модифікування. Загальноприйняте визначення модифікування – це (від лат. *Modificat* - видозмінювати шляхом розділення на частини) створення різного роду впливів на розплав, в результаті яких відбувається подрібнення кристалічної структури і підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей металів і сплавів [1]. В роботі авторів [2] під терміном «модифікування» розуміють термодинамічно нестабільні хімічні та енергетичні впливи, ефект від яких після їх здійснення носить екстремальний характер. До таких методів впливу на структуру виливків відносять інокуляцію кремнійвмісними модифікаторами, що впливають на процес графітизації чавунів, суспензійне литво і т.д. При обробці розплаву кремнійвмісними модифікаторами екстремальний характер впливу пов'язаний з утворенням навколо розчинених частинок феросиліцію зон, пересичених кремнієм, в яких утворюються додаткові центри кристалізації. При суспензійному литті в розплав вводять тверді, холодні частинки (наприклад, дріб), подрібнення структури відбувається за рахунок утворення переохолоджених зон в розплаві.

Також є й інші способи модифікування, при яких структурні зміни в розплаві відбуваються в результаті енергетичних впливів, що призводять всю систему або окремі локальні місця сплаву в нерівноважний стан (обробка ультразвуком, імпульсним тиском і т.д.). Необхідно відзначити, що ефект модифікування має властивість зникати через деякий проміжок часу, тому - що розплав переходить з термодинамічно нерівноважного стану в рівноважний. Тому для отримання найбільшого модифікуючого ефекту

модифікатор вводять безпосередньо при заливці чавуну в форми. Автори роботи [2] вважають, що модифікування - це процес регулювання первинної кристалізації або зміни дисперсності кристалізуючих фаз, який здійснюють введенням в розплави малих добавок металів або їх сполук. У зв'язку з цим поняття «модифікування» часто використовується у вузькому сенсі і передбачає введення в розплав малих добавок речовин, що збільшують дисперсність кристалізуючих фаз і підвищення фізико-механічних властивостей виливків. Під модифікуванням мається на увазі не тільки подрібнення макро- і мікроструктури, але і зміна природи, форми і розподілу неметалевих включень, тонкої структури сплаву і т.д.

Модифікуванням можна вирішити ряд завдань, таких як [1]:

- подрібнення макрозерна;
- подрібнення мікрозерна
- подрібнення фазових складових евтектики, перитектик, крихких і легкоплавких фаз (зі зміною їх складу шляхом введення присадок, що утворюють з цими фазами хімічні сполуки);
- подрібнення первинних кристалів, які випадають при кристалізації, в до- або заевтектичних сплавах;
- подрібнення розміру і зміна форми і розподілу неметалевих включень (карбідів, графіту, оксидів, сульфідів, нітридів, фосфидів та інші).

Одночасно вирішити всі ці завдання не завжди виявляється можливим. Наприклад, подрібнення макроструктури часто супроводжується огрубінням мікрозерен. Проте, іноді вдається добитися одночасного досягнення декількох з перерахованих цілей.

Модифікування відрізняється від легування тим, що при модифікуванні застосовують меншу кількість добавок, яка складає соті або десяті частки відсотка і меншою тривалістю дії модифікаторів (зазвичай 10 ... 15 хв), однак деякі модифікатори відрізняються тривалою дією.

## **1.2 Традиційні модифікатори для чавунів**

Класичними, або традиційними модифікаторами для обробки залізовуглецевих сплавів прийнято вважати: графіт, феросплави на основі Cr, B, Ti, W, Nb, Zr, V, Mg, Mn; модифікатори на основі Si (силікокальцій, сілікобарій, феросиліцій), а також інші лігатури. Використовувані для чавунів традиційні модифікатори бувають [3]: графітізуючі модифікатори, що стимулюють процес графітизації за рахунок утворення додаткових центрів кристалізації графіту, збільшення числа яких призводить до зниження переохолодження розплаву перед затвердінням евтектики, що сприяє запобіганню відбілу поверхневого шару виливків і структури переохолодженої графітної евтектики. До таких модифікаторів відносять: графіт, ферофосфор, феросиліцій, силікокальцій, карбід кремнію з добавками B, Mn і РЗМ [4]; стабілізуючі модифікатори, практично не впливають на процес графітизації при затвердінні чавуну, а використовуються для збереження цементитної фази після евтектичного перетворення, забезпечуючи зростання міцності. В якості стабілізуючих модифікаторів використовують сплави на основі Cr, Cu, Sn, Sb і ін. [1]; та сфероїдизуючі модифікатори використовуються для отримання чавунів з вермикулярною і кулястою формою графіту. Зміна форми графіту на кулясту досягається при введенні в розплав лігатур, що містять Mg, Ca, Y, Ce і РЗМ [1, 4].

### **1.3 Модифікатори для чавунів на основі нанодисперсних порошкових матеріалів**

В останнє десятиліття актуальним напрямком в модифікуванні металів і сплавів є використання нанодисперсних порошків металів і їх сполук [29, 30...35]. В першу чергу це пов'язано з тим, що таке модифікування дозволяє створити дрібнозернисту структуру на етапі її формування з розплаву за рахунок розподілу нанодисперсних частинок в об'ємі, які служать центрами кристалізації. По-друге, собівартість отримання нанодисперсних порошків різних хімічних сполук в останні роки, значно зменшилася, що дає можливість



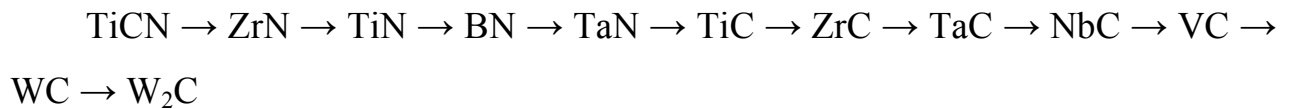
широко використовувати їх при виробництві виробів чорного і кольорового лиття [36]. Тому в даному розділі будуть розглянуті основні фізико-хімічні характеристики нанодисперсних порошків металів і їх вплив на процес кристалізації, фізико-хімічні та механічні властивості конструкційних чавунів.

Модифікуванню частіш за все піддаються доєвтектичні чавуни, так як в евтектичних і заєвтектичних чавунах ефективність модифікування різко знижується [37]. Вплив модифікаторів на кристалізацію доєвтектичних чавунів полягає в їх впливі на формування і зростання дендритів первинного аустеніту, аустенітно-графітних і аустенітно-карбідних колоній, а також на формування в твердому стані металевої матриці [38]. При розгляді процесу модифікування чавунів, з позиції взаємодії нанодисперсних частинок з розплавом, використовувані модифікатори, відповідно до своєї дії [39, 40], діляться на 3 типи: розчинні, тугоплавкі і ті що розкладаються. До розчинних відносяться модифікатори графітизуючої і сфероїдизуючої дії, а також порошки металів і сплавів. До тугоплавких малорозчинних модифікаторів відносяться порошки тугоплавких металів або їх сполук з високою температурою плавлення, що мають інокулюючий вплив (Ti, W, Mo, V, Nb, TiN, TiC, TiCN, TaC, VC, ZrC, SiC і ін.) [40, 41]. До модифікаторів, що розкладаються в розплаві, відносяться модифікатори графітизуючої дії: SiC, Ca<sub>2</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і сфероїдизуючої дії: Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub> [41].

Як і у випадку традиційних модифікаторів, використання сумішей нанодисперсних порошків різних хімічних складів призводить до підвищення ефективності дії комплексних модифікаторів на структуроутворення і механічні властивості чавунів. Досліджувані в практиці ливарного виробництва чавунів нанодисперсні порошки отримують в основному плазмохімічним синтезом [32, 42]; термолізом; високошвидкісним самопоширюваним синтезом [42]; кріохімічним синтезом і помолом.

При використанні комплексних модифікаторів в нанодисперсному стані в ливарному виробництві колективом Національної металургійної академії України [41, 43, 40] було введено поняття «комплексної критеріальної оцінки

ефективності модифікуючих елементів» для прогнозування ефекту модифікування при обробці розплаву чавуну. За даними роботи [40] основними критеріями оцінки модифікуючої ефективності тугоплавких сполук є: температура плавлення, ентальпія утворення, тип провідності і розчинність частинок в розплаві. Автори [41] стверджують, що ефективність модифікатора тим вище, чим менше розчинність і наявність електронної спорідненості модифікатора і розплаву, вище термодинамічна стійкість частинок і більше різниця температур частинок і розплаву. З порівняльного аналізу термодинамічних показників тугоплавких малорозчинних сполук автори робіт [41, 40] розташували їх в наступний ряд, де модифікувальна ефективність спадає:



Карбонітрид титану (TiCN) є оптимальною сполукою, яка повністю задовольняє вимогам, що пред'являються до інокулюючих модифікаторів [41]. З аналізу літератури видно, що в основному для підвищення якості та експлуатаційних характеристик чавунів модифікуванням ультра- і нанодисперсними порошками використовують TiCN і TiN [44, 45, 41, 34, 46, 47].

У роботах В.П. Сабурова, А.Н. Черепанова, В.А. Полубоярова і ін. (Інститут теоретичної та прикладної механіки СО РАН та Інститут хімії твердого тіла і механохімії СО РАН) [48, 34] показано, що найбільш активними є ендегенні частинки. Але процес отримання ендегенних частинок недостатньо контрольований, і за своєю природою вони менш стійкі, ніж екзогенні частинки [29]. Найбільш перспективними є екзогенні частки, які вводяться в розплав у вигляді порошку або гранул, так як процес отримання порошків дозволяє варіювати розмір частинок і їх хімічний склад. Однак при використанні тугоплавких екзогенних частинок в якості модифікуючих добавок автори [29, 49, 50] пред'являють до них ряд вимог: ультра- і нанодисперсні частки, введені в розплав, повинні змочуватись розплавом, не

коагулювати, не окислюватися і не розчинятися. Процес екзогенного модифікування розглядається як метод штучної гетерогенізації рідкого розплаву перед кристалізацією [51]. При цьому в розплаві формуються мікрооб'єкти, стабілізовані поверхневою енергією частинок твердої і рідкої фаз. Якщо при хімічній взаємодії в міжфазному шарі утворюються сполуки у вигляді інтерметаліду, то процес масопереносу може перейти в кінетичний режим і система буде тривалий час перебувати в метастабільній рівновазі. Відповідно до моделі, яка представлена у роботах [52, 51], при отриманні стійкої суспензії створюються умови для утворення концентраційних флуктуацій в об'ємі розплаву, адсорбованого на поверхні частинок. Ці флуктуації викликають локальне концентраційне переохолодження і зміну поверхневого натягу адсорбованого шару. При досягненні поверхневим натягом критичного рівня в адсорбованому шарі створюються умови для зародження кристалів. Наприклад після модифікування зносостійкого хромистого чавуну частинками  $\text{TiCN}$  з розміром 10-500 нм відбувається переросподіл елементів в складі карбідів, зменшуються їх розмір в 2-10 разів, форма карбідів становиться більш компактною, підвищується пластичність в 1,5-2 рази [34]. Ефективність інокулюючих наночастинок як центрів кристалізації характеризується наявністю на їх поверхнях активованого перехідного шару, який забезпечує хорошу змочуваність розплавом, оберігає від коагуляції і окислення, а також сприяє зародженню кристалічної фази при невеликих переохолодженнях [53]. При цьому для створення активованого шару на екзогенній частинці необхідна додаткова механічна обробка (активація) наночастинок [29, 46, 54]. В роботі [42] нанопорошки  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{SiC}$  попередньо плакували залізом та хромом в планетарному відцентровому млині для модифікування розплавів сірих чавунів СЧ25 і СЧ15. Аналіз зарубіжної літератури показав, що для модифікування високохромистих чавунів можливе використання ультра- і нанодисперсних матеріалів різного хімічного складу [55...60]. Позапічна обробка розплаву високохромистих чавунів шляхом додавання  $\text{B}_4\text{C}$  на дно

розливного ковша в кількості 0,4 мас.% призводить до підвищення однорідності розподілення карбідів типу  $M_7C_3$  і підвищенню твердості як в литих виробах, так і після термічної обробки [55]. В роботі [56] представлені результати досліджень по введенню рідкоземельних наночастинок в кількості 0,2-0,8 мас. % в розплав високохромистого чавуну з вмістом 20 мас.% Сг. Показано що найвищий ефект досягається при введенні 0,4 мас.% при якому спостерігається однорідність розподілу карбідів типу  $M_7C_3$ , підвищення ударної в'язкості на ~36% і зносостійкості на ~52% [56]. З аналізу зарубіжної літератури було виявлено, що для модифікування сірих і високоміцних чавунів використовуються інокулятори, переважно на основі FeSi, з додаванням різних рідкоземельних елементів [61...77]. Значний ефект зміни мікроструктури та механічних властивостей спостерігається при введенні ультра- і нанодисперсних модифікаторів різного хімічного складу в розплав високохромистих чавунів.

### **1.3.1 Зародження твердої фази в розплаві на нанорозмірних частинках**

Визначальним параметром є розмір тугоплавкої частинки. У перегрітому розплаві висока ймовірність виникнення сферичної форми частинки в результаті розчинення локальних поверхневих неоднорідностей; поверхню зародка також доцільно розглядати як сферичну, а в якості загальних параметрів слід розглядати параметр змочування, питому вільну енергію поверхні зародка і радіус затравки.

Таким чином, можна виділити наступні основні розмірні ефекти:

- викривлення поверхні (кривизна поверхні) впливає на лінії розділу фаз і на напрям дії міжфазних сил;
- збільшення електричної та хімічної активності частинки зі зменшенням її радіусу [8, 12, 14];

- при зменшенні розміру частинок істотним стає електроконтактна взаємодія.

Через малу вивченості процесів не можна повністю виключити дію кожного з цих явищ, що визначають кінетику зародження і кристалізації. На рисунку 1 показана схема зародження рівноважного зародка кристалічної фази в розплаві на твердій сферичній підкладці.

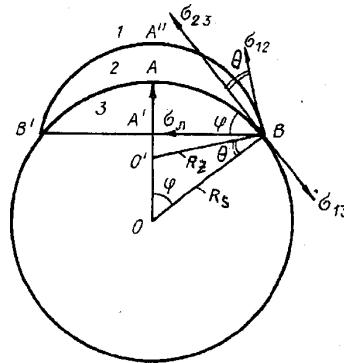


Рисунок 1.1[7, 15]. Схема утворення зародка кристалічної фази на сферичній частинці порошку: 1 - рідка фаза; 2 - зародок; 3 – частинка.

Тут  $R_s$  - радіус частинки тугоплавкої сполуки (сферичної підкладки);

$R_z$  - радіус кривизни зародка;

$\theta$  - крайовий кут змочування на сферичній підкладці (частинці порошку);

$\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  - поверхневий натяг кордонів розділу рідина-зародок, рідина-підкладка, зародок-підкладка; цифрами 1, 2, 3 позначені величини, що відносяться до рідкої фази, зародку і підкладки відповідно.

Утворення дозародка на твердій поверхні і його стійкість залежать від радіуса кривизни ( $R_z$ ) і від стійкості контактної лінії (позначена на рисунку точками В і В'). Периферія дозародка стійка, якщо загальна поверхнева вільна енергія не змінюється при можливих зсувах точок В і В' і задовольняє умовам, при яких врівноважуються горизонтальні складові поверхневих натягів [15, 16],

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta \quad (1.1)$$

Умова утворення зародків в присутності підходящої затравки може виконуватися при набагато меншому переохолодженні, ніж без затравки, за умови, що радіус кривизни поверхні найбільшого з можливих дозародків повинен дорівнювати критичному радіусу [15, 16, 17].

При малій величині частинок збільшується їх електрична і хімічна активність, що може впливати на параметр змочування в зв'язку з появою електричного поля в розплаві в околиці системи зародок-частинка. Основними причинами виникнення поля можуть бути так звана електроконтактна взаємодія і різні дефекти структури механохімічно оброблених порошків: заряди на поверхні частинок, наскрізні нанопори, які є підвищеними каналами провідності, іон-радикали і т.д. Авторами [14] були отримані оцінки електростатичного внеску для параметра змочування підкладки розплавом. При зіткненні двох фаз виникає різниця потенціалів, що дорівнює різниці рівнів Фермі. При цьому формуються два електричних шара зарядів протилежного знаку, розташованих по різні боки фазового кордону. В результаті межа розділу виявляється вміщеною в певний ефективний конденсатор, питома енергія якого вносить негативний внесок у поверхневий натяг [14].

Поверхневі і об'ємні властивості нанодисперсних порошків залежать від способів отримання і їх розміру. Для того щоб частинки були центрами кристалізації, важливо, щоб розмір частинок модифікатора був приблизно 10...100 нм. Якщо розмір часток буде набагато більше, то процес зародкоутворення піде за іншим механізмом. Слід зазначити, що механічна активація дозволяє отримувати частинки необхідного розміру.

Розплав має велику кількість різних домішок, тому необхідно, щоб саме частинки модифікатора були центром кристалізації. Згідно вищеописаної моделі, частинка повинна бути певного розміру, мати заряд, змочуватись розплавом, і саме такі частинки можна отримати в процесі обробки з використанням механохімічних активаторів.

## **1.4 Деякі методи отримання нанодисперсних частинок**

### **1.4.1 Термічне випаровування**

В цьому методі метал (сплав) нагрівають в вольфрамовому човнику у потоці інертних газів (аргону або гелію). Атоми металу, випаровуючись, зіштовхуються з атомами інертного газу, при цьому втрачають кінетичну енергію і конденсуються у вигляді ультра (нано) дисперсного порошку на підкладці. У цьому методі є можливість контролювати розмір частинок в області від 3 нм до 100 нм, змінюючи температуру підкладки, швидкість випаровування металу, тиск і хімічний склад газів.

### **1.4.2 Метод електроерозії**

За допомогою методу електроерозії можна диспергувати частинки металів і сплавів до нанометрових розмірів. Процес проводять в діелектричній рідині, продукти випаровування якої взаємодіють з утвореними наночастинками. Метод дозволяє отримувати частинки в інтервалі від 2,5 нм до 20 нм, але можуть бути присутніми і окремі частинки з розмірами до декількох мікрон. Дрібні частинки розміром менше 100 нм утворюються з парів металу, а великі частинки субмікронних і мікронних розмірів утворюються з розплавлених крапель. Розмір частинок можна контролювати умовами проведення процесу.

### **1.4.3 Розкладання сполук, які містять метали під дією ультразвуку**

При отриманні наночасток з хімічних сполук використовують різноманітні сполуки з металами: карбоніли металів, солі карбонових кислот, металоорганічні сполуки і т.д., а їх розкладання найчастіше проводять методами термічної обробки, ультрафіолетового опромінення або ультразвуку.

Розкладання металовмісних сполук, таких як карбоніли металів або їх похідних, під дією ультразвуку дозволяє отримувати наночастинки в так званих м'яких умовах. Цей метод використовується для отримання частинок метастабільного будови, але він не дозволяє тонко регулювати розміри частинок.

#### **1.4.4 Відновлення сполук, які містять метали**

Цей метод використовують для одержання металевих наночастинок з солей відповідних металів. В якості відновників застосовують суміші лужних металів в вуглеводнях (наприклад, лужні метали в присутності переносників електронів нафталіну, гідридів (найчастіше -  $\text{NaBH}_4$ ), а також висококиплячі спирти (наприклад, 1,2-додекандіол).

#### **1.4.5 Синтез в оборотніх (інвертованих) міцелах**

Синтез в оборотніх міцелах інтенсивно використовується в останні роки. Розміри оборотніх міцел (найдрібніших крапель води, стабілізованих в маслі за рахунок моношару поверхнево-активних речовин на їх поверхні) можна регулювати в деяких межах, крім цього, можна строго дозувати кількість наночастинок в кожній міцелі. Метод дозволяє регулювати склад і отримувати частинки з вузьким розподілом за розмірами.

#### **1.4.6 Метод плазмохімічного синтезу**

Плазмохімічний синтез дозволяє отримувати різноманітні ультрадисперсні (в тому числі нанорозмірні) частинки, які можна застосовувати для отримання модифікаторів. Для отримання плазми можна використовувати практично будь-які речовини – різні гази, метали, тверді або рідкі діелектрики. Отримання нанодисперсних порошків методом плазмохімічного синтезу відкриває великі можливості для регулювання їх



структури за рахунок вибору оптимальних енергій заряджених частинок, що конденсуються [78...82]. Для отримання ультрадисперсних (в тому числі нанодисперсних) порошків за допомогою плазмових прискорювачів і джерел іонів завжди можна вибрати оптимальний режим, якому відповідають оптимальні значення щільності потоку частинок і їх енергії. При формуванні ультрадисперсних порошків конденсацією з плазмової фази структуру конденсатів визначають енергію і ступінь іонізації частинок, що конденсуються [83...86]. Змінюючи енергію частинок в процесі конденсації, можна отримувати різні структури матеріалу – від аморфного до кристалічного; при цьому в залежності від енергії можна управляти формою і розмірами кристалів.

#### **1.4.7 Метод механохімічної обробки**

Альтернативним методом отримання нанодисперсних частинок є метод механо-хімічної обробки в млинах (активаторах) різної конструкції і енергоспоживання. В результаті обробки порошкового матеріалу (або сумішей) відбуваються подрібнення (можливий також зворотний процес - агрегація) і пластична деформація речовин, прискорюються процеси масопереносу, перемішування компонентів суміші може відбуватися на атомарному рівні, що сприяє збільшенню хімічної активності твердих реагентів [87, 88]. В результаті механічної дії тілами, що мелють на матеріал в зонах контакту твердої речовини створюється поле напружень. Релаксація цього поля може відбуватися різними шляхами (виділення тепла, утворення нової поверхні, утворення різних дефектів в кристалах, проходження хімічних реакцій у твердій фазі), а напрямок релаксації залежить від властивостей речовини, умов обробки (потужності підведеної енергії, співвідношення між тиском і зрушенням), від розмірів і форми частинок. Зі збільшенням потужності механічного імпульсу і часу впливу відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до релаксації, пов'язаної з

руйнуванням, диспергуванням і пластичною деформацією матеріалу і появою аморфних структур різної природи. В результаті може бути ініційована різними механізмами (прямим порушенням і розривом зв'язку, локальних теплових розігрівів, безвипромінювальним розпадом екситонів і т.д.) хімічна реакція.

Механічний вплив на оброблюваний матеріал є імпульсним, тому виникнення поля напружень і його подальша релаксація відбуваються не протягом усього часу перебування частинок в реакторі, а тільки в момент зіткнення частинок і короткий час після нього [83].

За допомогою механічного стирання можна отримувати великі кількості різних нанокристалічних матеріалів. При досягненні певного рівня напружень дислокації можуть анігілювати і рекомбінувати з малокутовими межами, які поділяють окремі зерна; на цьому етапі стирання можна отримати зерна розміром 20 ... 30 нм.

Відомо, що існує межа механічного подрібнення твердих тіл, тому не всі матеріали можна подрібнювати до нанорозмірів з вузьким розподілом. Крім цього, високі енергетичні навантаження на подрібнюваний матеріал приводять до інтенсивної взаємодії наночастинок із середовищем диспергування і між собою. У початкових дослідженнях потужність що вводиться кулями не перевищувала 10 Вт/г (прискорення куль не перевищувало 12g), така потужність не дозволяла отримувати високоактивні частинки. Механохімічні активатори, розроблені в ІХТТМ СО РАН, дозволяють досягати прискорень куль до 100g, вводити кулями енергію з потужністю до 100 Вт/г. Застосування таких апаратів дозволяє створити хімічно активні нанодисперсні порошки.

Співробітниками ІХТТМ СО РАН (В.А. Полубояров [84, 85], Г.Р. Карагедов і Н.З. Ляхов [86]), розроблені спеціальні методики механохімічної обробки матеріалу з використанням поверхнево-активних речовин, що запобігають агрегації наночастинок. Методики дозволяють отримувати нанопорошки із середнім розміром частинок 20 нм і виходом близько 100%.

Частинки після механохімічної обробки в високоенергонапружених активаторах заряджені, хімічно активні, можуть мати різні дефекти як на поверхні частинок, так і в обсязі. Ці властивості частинок можуть бути дуже важливі для отримання модифікаторів. Зазвичай частинки (навіть нанометрового розміру), отримані іншими методами, потрібно додатково активувати.

### 1.5 Висновки та задача дослідження

Вивчивши літературні джерела ми можемо зробити висновки що: модифікування наноструктурними частинками дозволяє створити дрібнозернисту структуру на етапі її формування з розплаву за рахунок розподілу нанодисперсних частинок в об'ємі, які служать центрами кристалізації. А собівартість отримання нанодисперсних порошків різних хімічних сполук в останні роки, значно зменшилася, що дає можливість широко використовувати їх при виробництві виробів чорного і кольорового лиття [36]

З аналізу літератури видно, що в основному для підвищення якості та експлуатаційних характеристик чавунів модифікуванням ультра- і нанодисперсними порошками використовують TiCN і TiN.

Нам стало відом, що після модифікування зносостійкого хромистого чавуну частинками TiCN з розміром 10-500 нм відбувається перерозподіл елементів в складі карбідів, зменшуються їх розмір в 2-10 разів, форма карбідів становиться більш компактною, підвищується пластичність в 1,5-2 рази [34]

Авторами [14] були отримані оцінки електростатичного внеску для параметра змочування підкладки розплавом. При зіткненні двох фаз виникає

різниця потенціалів, що дорівнює різниці рівнів Фермі. При цьому формуються два електричних шара зарядів протилежного знаку, розташованих по різні боки фазового кордону. В результаті межа розділу виявляється вміщеною в певний ефективний конденсатор, питома енергія якого вносить негативний внесок у поверхневий натяг [14].

Поверхневі і об'ємні властивості нанодисперсних порошків залежать від способів отримання і їх розміру. Для того щоб частинки були центрами кристалізації, важливо, щоб розмір частинок модифікатора був приблизно 10...100 нм. Якщо розмір часток буде набагато більше, то процес зародкоутворення піде за іншим механізмом.

Ураховуючи вищенаведене, перед нами поставлено наступні задачі:

1. Вивчити модифікуючий вплив наноструктурних частинок залежно від їх хімічного складу, кристалічної будови, температури плавлення та інших параметрів.
2. Визначити оптимальну масову частку наноструктурного модифікатора, яка забезпечить найбільш високий рівень властивостей.
3. Запропонувати ефективні методи введення наноструктурних модифікаторів в розплав.
4. Дослідити вплив наноструктурних модифікаторів на структуроутворення в залізовуглецевих сплавах.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

В даний час існує багато способів отримання нанодисперсних частинок. До їх числа можна віднести методи випаровування і конденсації, термічного розкладання різних солей металів, термохімічний синтез, плазмохімічний синтез, осадження з розчинів, розпилювання рідкого металу, електрофізичні, тощо. До електрофізичних методів відносяться: метод електричного вибуху провідників (ЕВП), метод короткої дуги і метод електроіскрового диспергування (ЕІД).

В даній роботі в якості модифікаторів використовувались нанорозмірні порошки гідрофобного оксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) (метилкремнезем АМ-1-300), поверхня якого модифікована метильними групами та гідрофільного оксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) (кремнезем пірогенний 300). Пірогенний оксид  $\text{SiO}_2$ , отримували взаємодією газоподібного чотирьохлористого кремнію з парами води на Калуському дослідно-експериментальному заводі.

### 2.1. Дослідження фазового складу та структури нанодисперсних порошків

Структуру, фазовий склад наночастинок досліджували за допомогою рентгенівського структурного аналізу (для цього використовували дифрактометр з мідним анодом), скануючої електронної мікроскопії (РЭМ-106И) та електронної мікроскопії на просвіт (ПЭМ-125К, прискорююча напруга 100 кВ). Дисперсність порошків визначали за розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР). При розмірах частинок, менших 1 мкм, вони складаються, як правило, із одного зерна, тобто вони є монокристалами. Також розміри частинок визначали із фотографій за допомогою комп'ютерної програми analySIS.

Структура, морфологія, фазовий склад та дисперсність отриманих порошків наведено на рисунках 2.1 і 2.2. Дослідження за допомогою

просвічувального та сканувального електронного мікроскопу показали, що нанопорошки, які використовували для модифікування сплавів складаються із наночастинок, що мають форму, яка близька до сферичної (рис. 2.2 а) і розміром від 12 нм до 30 нм (рис. 2.1 в). Гідрофобний і гідрофільний оксиди кремнію мають аморфну структуру наночастинок, про це свідчать розмиті кільця на електронній дифрактограмі із вибраних частин зразків (рис. 2.2 б) та широкий рентгенівський пік близько 20 градусів (рис. 2.2 в).

## **2.2. Приготування лігатур-модифікаторів та розробка способу введення нанорозмірних частинок в розплави чавунів**

При введенні наночастинок у рідкий метал максимальний модифікуючий ефект можливий в тому випадку, коли наночастинки добре змочуються розплавом не коагулюють і не розчиняються. Завдання введення наночастинок у розплав і їх рівномірного розподілу в об'ємі рідкого металу вирішується переважно за рахунок застосування механічного і магнітогідродинамічного замішування частинок [89, 90], при цьому нанопорошки можуть вводитися інжекцією в струмінь нейтрального газу, у вигляді таблеток, витягнутих пресованих композицій (брикетів, порошкового дроту, прутків) [91, 92].

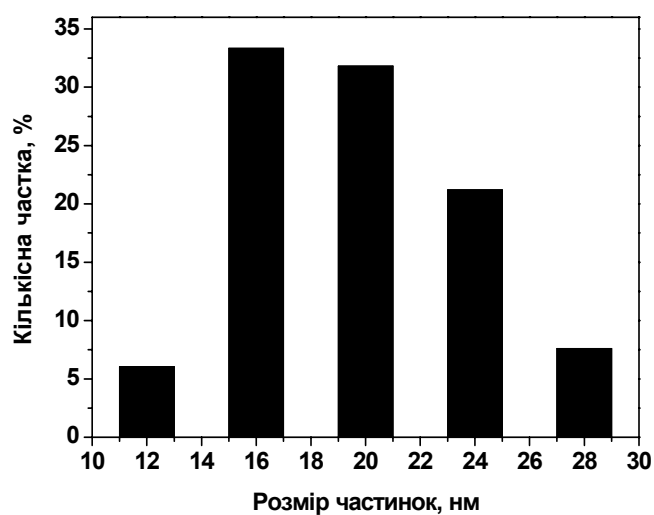
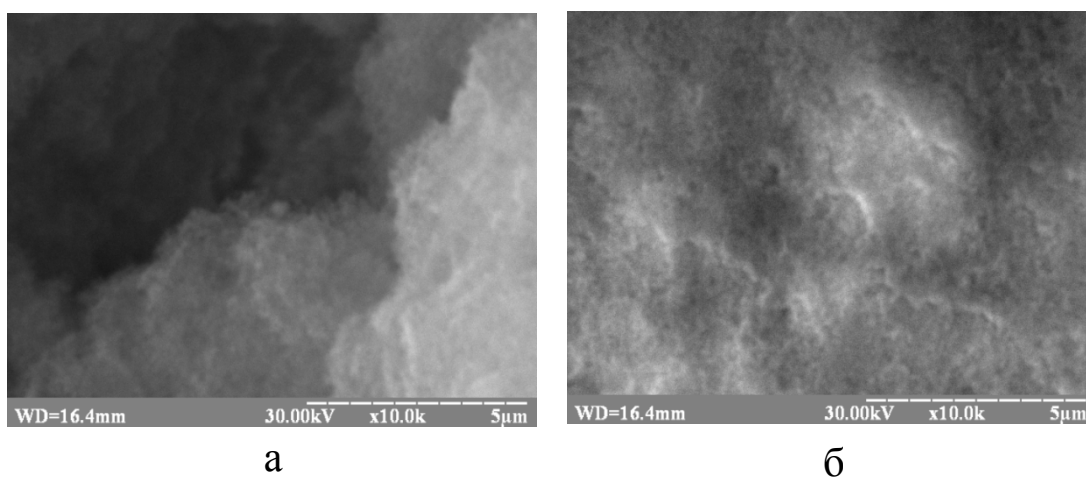
У цій роботі були підготовлені лігатури-модифікатори з різним вмістом наночастинок – механічна порошкова суміш із нано- і мікрочастинок. Ця суміш потім вводилася в розплав у вигляді пресованих таблеток, стовпчиків, екструдованих прутків, а також суміш просто завертали в тонку алюмінієву харчову фольгу, або робили конверти із алюмінієвого листа товщиною 200 мкм.

На рисунку 2.3 зображена схема виготовлення лігатур-модифікаторів.

Технологія виготовлення лігатур включає наступні етапи:

1) одержання однорідної насиченої суспензії наночастинок у етиловому спирті в ультразвуковій ванні. Масове співвідношення спирту та наночастинок

представлено в таблиці 2.1 і залежить від розміру наночастинок і хімічного складу лігатури;



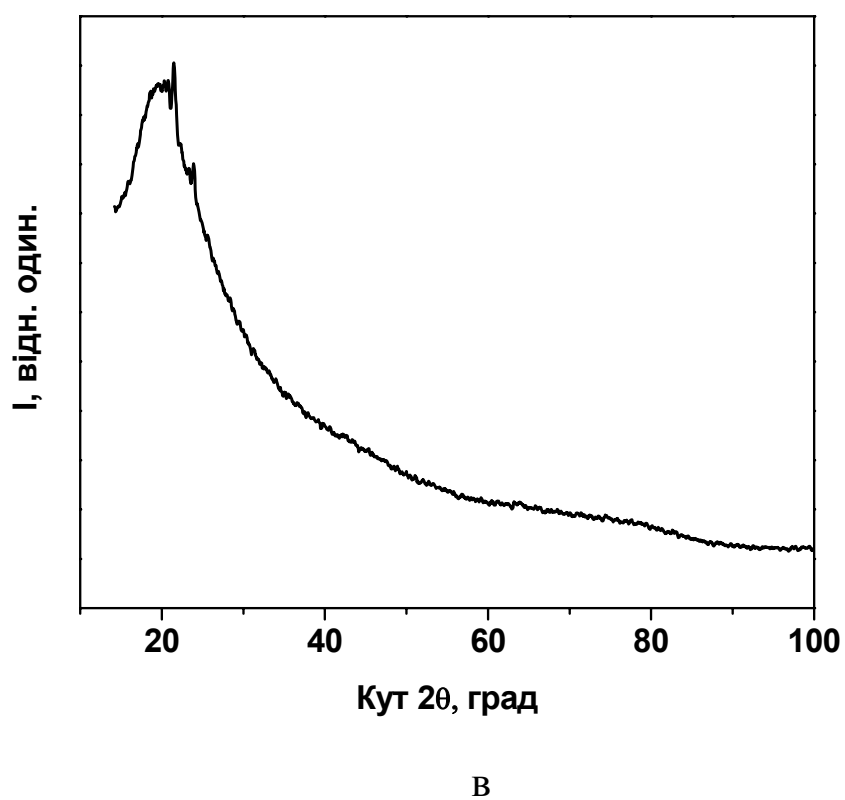
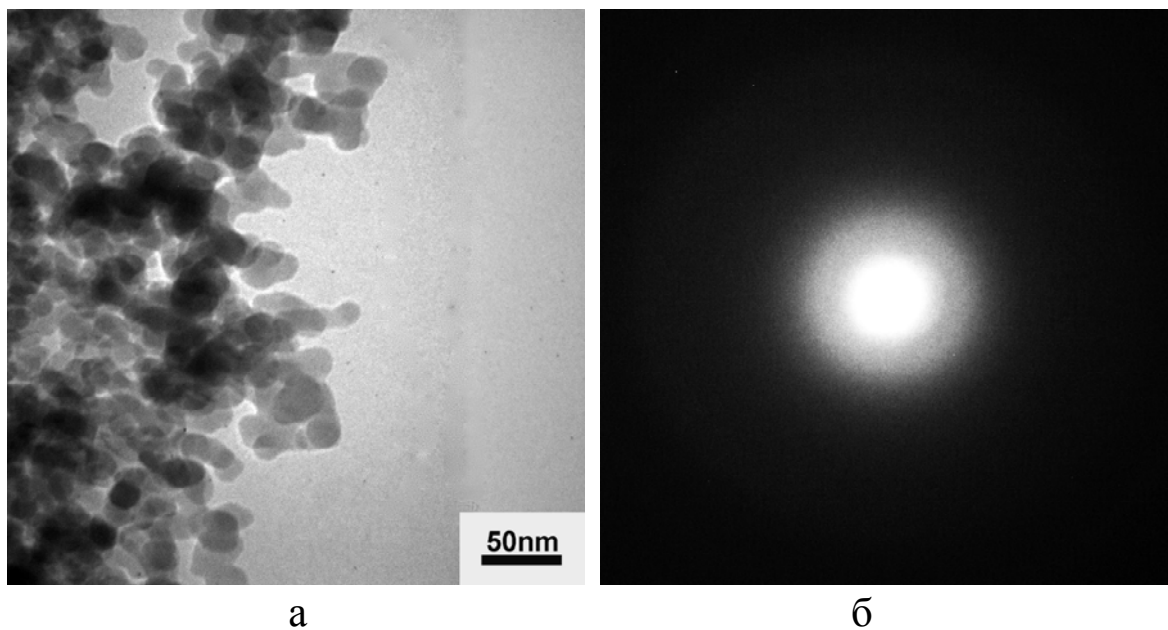
в

а – суміш  $97\%\text{SiO}_2 + 3\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

б –  $\text{SiO}_2$ ;

в – розподіл наночастинок за розмірами.

Рисунок 2.1 – Електронні мікрофотографії наночастинок  $\text{SiO}_2$ , Ч10000.



а – електронна мікрофотографія; б – електронна дифрактограма;  
в – рентгенівська дифрактограма

Рисунок 2.2 – Структура  $\text{SiO}_2$  наночастинок



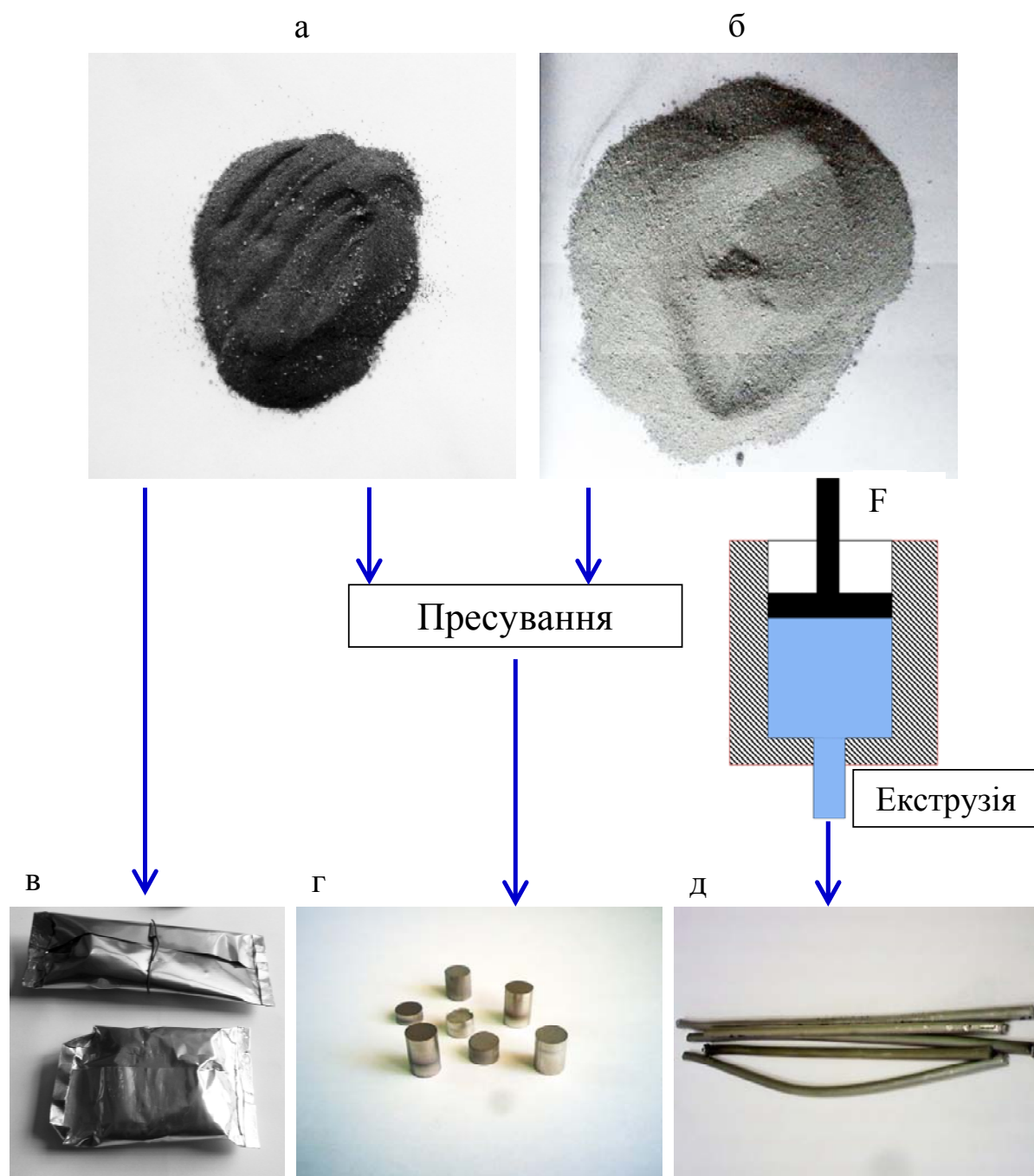


Рисунок 2.3 – Підготовка лігатур-модифікаторів із суміші мікро- та нанорозмірних частинок: Fe – 3%SiO<sub>2</sub> (а), Al – 3%SiO<sub>2</sub> (б), конверти із алюмінієвого листа з модифікатором (в), таблетки та стовпчики (г) прутки діаметром 6 мм, які були виготовлені екструзією

Таблиця 2.1 – Масове співвідношення етилового спирту та наночастинок при виготовленні лігатур-модифікаторів

Маса наночастинок, г	Об'єм спирту, мл	Масове співвідношення частинок до спирту	Лігатура- модифікатор
1	2	3	4
2,4	22	1:7	Fe-3%SiO <sub>2</sub>
1	10	1:8	Fe-5%SiO <sub>2</sub>
2	27	1:11	Fe-10%SiO <sub>2</sub>
5	10	1:1,6	Fe-20%SiC
5	10	1:1,6	Fe-20%WC
5	10	1:1,6	Fe- 20%TiN+TiB <sub>2</sub>

2) введення порошку алюмінію, бронзової пудри, або залізу з частинками мікронних розмірів.

Крім того однорідну порошкову суміш нано- та мікрочастинок готували за допомогою електричного лопатевого міксера, без приготування спиртової суспензії;

3) сушку суспензії при температурі 80-90 °C протягом 15-20 хв. до повного видалення спирту;

4) додавання дегазатора гексахлоретану (C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) в суміш нано- та мікронних порошоків при модифікуванні чавунів. Температура кипіння гексахлоретану 187 °C, тому при високій температурі в рідкому чавуні, гексахлоретан сублімує і розносить порошок з наночастинками в об'ємі рідкого металу. Маса гексахлоретану від маси лігатури складає 1-2, %, мас. част.;

5) пресування за допомогою ручного механічного пресу суміші порошоків у таблетки діаметром 12,5 мм та товщиною 1-5 мм, або в невисокі стовпчики діаметром 6 мм;

6) екструзію прутків із суміші порошоків алюмінію мікронного розміру та нанорозмірних частинок. Оскільки порошок досить важко ввести в розплав,

то для більш ефективного використання порошкового модифікатора його піддавали гарячій екструзії. Екструзію проводили при температурі  $420 \pm 10$  °C на гідравлічному пресі зусиллям 60 т. Таким чином було одержано прутки діаметром 6 мм. Модифікатори в такому вигляді легко вводились та повністю засвоювались розплавом;

7) введення заданої кількості модифікатора в розплав у вигляді таблеток, стовпчиків або порошку за допомогою графітового дзвіночка, модифікатори були загорнуті в алюмінієву фольгу. Також модифікатор у сірий чавун вводили за допомогою кварцової трубки, для цього, загорнутий в алюмінієву фольгу порошковий модифікатор вставляли з одного кінця трубки, а потім з протилежного кінця видавлювали металевим стрижнем. Лігатурні прутки безпосередньо вводили в рідкий метал. Після введення модифікатора розплав ретельно перемішували;

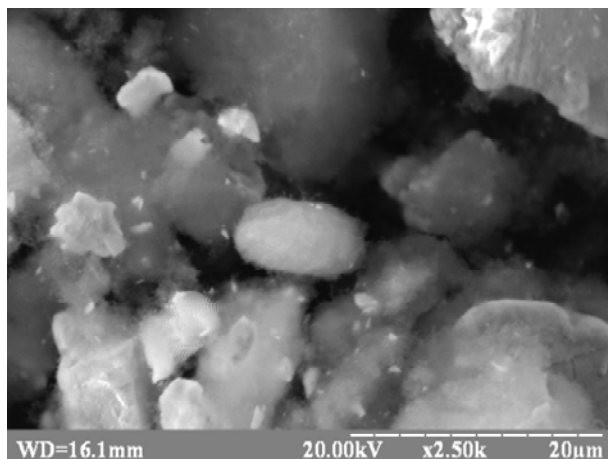
8) температура модифікування для чавунів становила не вище 1400 °C. Час витримки сплаву перед заливанням зразків не перевищував 2 хв. Сплави заливали у пісчано-глинисті форми і отримували зразки діаметром 18-22 мм, довжиною 55-60 мм.

У даній роботі для відбілювання сірого чавуну використовували телурид вісмуту з добавками селена та сурьми, який стримує ріст графіту та сприяє утворенню цементиту. Оксиди кремнію були використані як поверхнево-активні речовини. Нанорозмірні частинки  $\text{SiO}_2$  адсорбуються на поверхні мікронних частинок телуриду вісмуту (рис. 2.4) та зменшують випаровування останніх. У спектрі 2 (рис. 2.4) масова частина елементарного кремнію найбільша, тому що наночастинки оксиду кремнію повністю закривають мікрочастинку телуриду вісмуту. Таким чином домагалися ефекту відбілювання чавуну при менших витратах цього інтерметаліду. Було проведено три серії дослідів. У першій використовували лігатуру Fe – 19,8%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – 0,2%  $\text{SiO}_2$ . У другій серії застосовували лігатуру Fe – 18,2%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – 1,8%  $\text{SiO}_2$ . В третій серії випробували лігатуру Fe – 14%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для зменшення розміру структурних параметрів сірого чавуну додавали 0,01; 0,05;

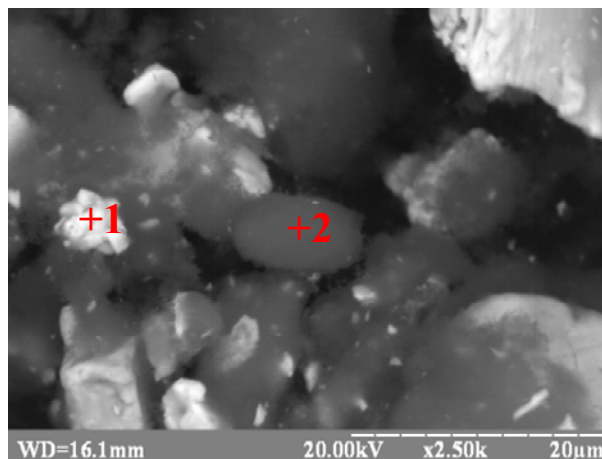
0,1 та 0,2, % мас. част. наночастинок  $\text{SiO}_2$  у вигляді лігатури Fe – 3 %  $\text{SiO}_2$ . Також для модифікування сірого чавуну використовували нанопорошки карбіду вольфраму (WC), карбіду кремнію (SiC), карбіду титану (TiC), нітриду титану (TiN) та суміш нанопорошків (TiN+TiB<sub>2</sub>). Для цього використовували лігатури Fe – 20 % нанопорошку. На рисунку 2.5 представлено порошкова суміш мікронних залізних частинок та наночастинок оксиду кремнію з різним вмістом кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ). Із збільшенням кількості наночастинок порошкова суміш починає розшаровуватися і суміш становиться неоднорідною. Такий ефект незмішуваності, як правило настає, коли масова частка наночастинок перевищує 5 %, а їх розмір становить менше 20-30 нм. Розшарування особливо було помітно під час роботи з гідрофільними наночастинками оксиду кремнію (рис. 2.5 а, б, в). Морфологія мікронних частинок заліза, які були покриті гідрофобним оксидом кремнію представлено на рисунку 2.5 ж, 2.5 з. Зондовий спектральний аналіз у точці 1 (1,4 % мас. част. Si і 98,6 % мас. част. Fe) показує відкриті частинки заліза, а спектр 2 (99,2 % мас. част. Si і 0,8 % мас. част. Fe) показує повністю вкриті частинки заліза.

На зносостійких чавунах з вмістом хрому 4, 10, % мас. част. випробували лігатури-модифікатори з різним вмістом наночастинок (табл. 2.2) і їх різним хімічним складом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , TiC, TiN, WC, SiC). Лігатури-модифікатори, які використовували для модифікування сірих та зносостійких хромистих чавунів приведено в таблиці 2.2.

а



б



Елемент	%, мас. част.	%, відносна атомна маса
1 спектр		
Si	6,40	34,720
Se	0,94	0,537
Sb	3,75	4,162
Te	7,62	8,064
Bi	81,29	52,517

Елемент	%, мас. част.	%, відносна атомна маса
2 спектр		
Si	58,05	87,421
Se	0,00	0,000
Sb	10,27	3,569
Te	20,13	6,672
Bi	11,55	2,339

Рисунок 2.4 – Фотографії з растрового електронного мікроскопу і розподіл хімічних елементів у суміші порошків телуриду вісмуту з наночастинками  $\text{SiO}_2$ , який визначено за допомогою електронно-зондового мікроаналізу. Зображення у вторинних електронах (а), зображення у відбитих електронах (б), Ч2500

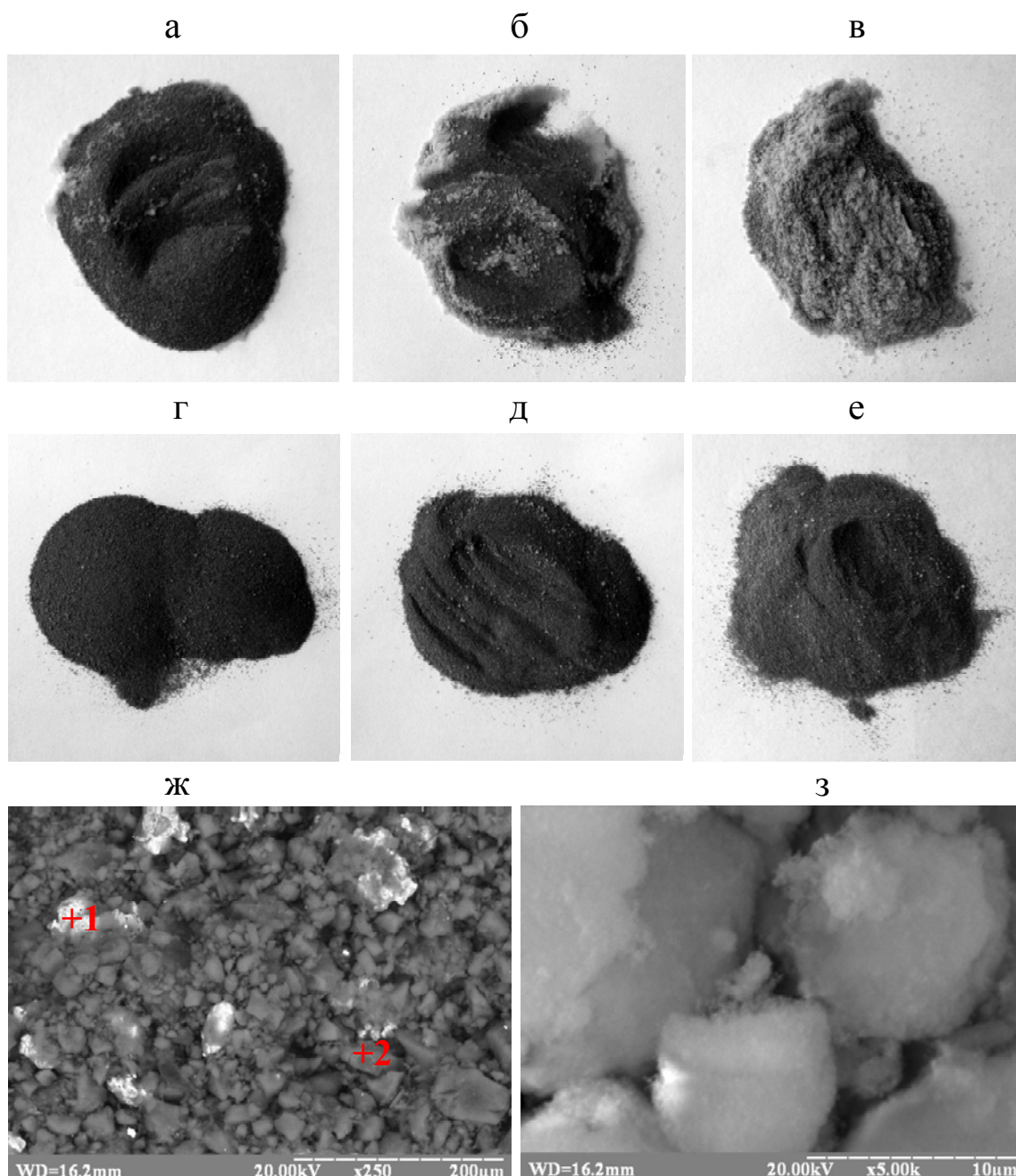


Рисунок 2.5 – Порошкова суміш мікронних залізних частинок та наночастинок оксиду кремнію з різним вмістом кремнезему, % мас. част. :  $\text{Fe-3\%SiO}_2$  (гідрофільний) (а);  $\text{Fe-3\%SiO}_2$  (гідрофобний) (г),  $\text{Fe-5\%SiO}_2$  (гідрофільний) (б);  $\text{Fe-5\%SiO}_2$  (гідрофобний) (д);  $\text{Fe-10\%SiO}_2$  (гідрофільний) (в);  $\text{Fe-10\%SiO}_2$  (гідрофобний) (е). Морфологія мікронних частинок заліза, які були покриті оксидом кремнію, порошок  $\text{Fe-5\%SiO}_2$  (гідрофобний) (ж, з).

Таблиця 2.2 – Модифікатори для сірих та хромистих чавунів

Номер плавки	Чавун	Лігатура, %, мас. част.
1	2	3
3	Сірий <sup>1</sup>	Fe – 20Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
5	-//-	Fe – 19,8Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> – 0,2SiO <sub>2</sub> (гідрофобний)
6	-//-	Fe – 18,2Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> – 1,8SiO <sub>2</sub> (гідрофобний)
7	-//-	Fe – 18Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> – 2SiO <sub>2</sub> (гідрофільний)
8	-//-	Fe – 5SiO <sub>2</sub> (гідрофобний)
9	-//-	Fe – 3SiO <sub>2</sub> (гідрофільний) – 1%C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
10	-//-	Fe – 3SiO <sub>2</sub> (гідрофобний)
11 11-3	-//-	Fe – 20SiC Fe – 20SiC – 1C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
12 12-1	-//-	Fe – 20WC Fe – 20WC – 1C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
13 13-1	-//-	Fe – 20(TiN+TiB <sub>2</sub> ) Fe – 20(TiN+TiB <sub>2</sub> ) – 1C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
14 14-1	-//-	Fe – 20TiC Fe – 20TiC – 1C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
Дослідно-промислова перевірка на НВП «Фероліт»		
1	Низькокрем'янистий <sup>2</sup>	Fe – 20Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
2	-//-	Fe – 14Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> – 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Хромистий 4 % мас. част. Cr		
3	Хромистий <sup>3</sup> 4 % мас. част. Cr	Fe – 20Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
4	-//-	Fe – 12 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> – 8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Продовження таблиці 2.2

1	2	3
6	Хромистий <sup>4</sup> 10 % мас. част. Cr	Fe – 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
7	-//-	Fe – 5SiO <sub>2</sub> (гідрофобний)
8	-//-	Fe – 5SiO <sub>2</sub> – 2C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
9	-//-	Fe – 3SiO <sub>2</sub> (гідрофільний)

10	-//-	$\text{Fe} - 3\text{SiO}_2 - 2\text{C}_2\text{Cl}_6$
11, 12, 13	-//-	$\text{Fe} - 5\text{TiO}_2 - 2\text{C}_2\text{Cl}_6$
14	-//-	$\text{Fe} - 11(\text{TiC} + \text{TiN} + \text{SiC} + \text{WC}) - 1,9 \text{C}_2\text{Cl}_6$
15	-//-	$\text{Fe} - 3\text{SiO}_2$ (суміш гідрофобного і гідрофільного кремнезему)

1 – сірий чавун, %, мас. част.: 3,07-3,15 C; 2-2,44 Si; 0,5-0,6 Mn;  $\leq 0,1$  Cr;  $\leq 0,2$  Ni;  $\leq 0,1$  Cu; 0,055-0,06 S; 0,043-0,056 P.

2 – низькокрем'янистий, %, мас. част.: 2,8-3,0 C; 0,5-0,6 Si; 0,4-0,5 Mn; 0,1-0,2 Cr;  $\leq 0,2$  Ni;  $\leq 0,1$  Cu; 0,08 S; 0,08 P.

3 – хромистий (4 % мас. част. Cr), %, мас. част.: 2,63 C; 0,63 Si; 0,76 Mn; 4,25 Cr;  $\leq 0,2$  Ni;  $\leq 0,1$  Cu; 0,09 S; 0,043 P.

4 – хромистий (10 % мас. част. Cr), %, мас. част.: 2,77 C; 0,62 Si; 0,65 Mn; 9,06 Cr;  $\leq 0,2$  Ni;  $\leq 0,1$  Cu; 0,096 S; 0,049 P.

## 2.3 Висновки до розділу 2

1. При розмірах частинок, менших 1 мкм, вони складаються, як правило, із одного зерна, тобто вони є монокристалами.
2. Нанопорошки, які використовували для модифікування сплавів складаються із наночастинок, що мають форму, яка близька до сферичної (рис. 2.2 а) і розміром від 12 нм до 30 нм.
3. Запропоновано вводити наноструктурні модифікатори в розплав у вигляді пресованих таблеток, стовпчиків, екструдованих прутків, а також суміш, що завернена в тонку алюмінієву харчову фольгу, та конверті із алюмінієвого листа товщиною 200 мкм.





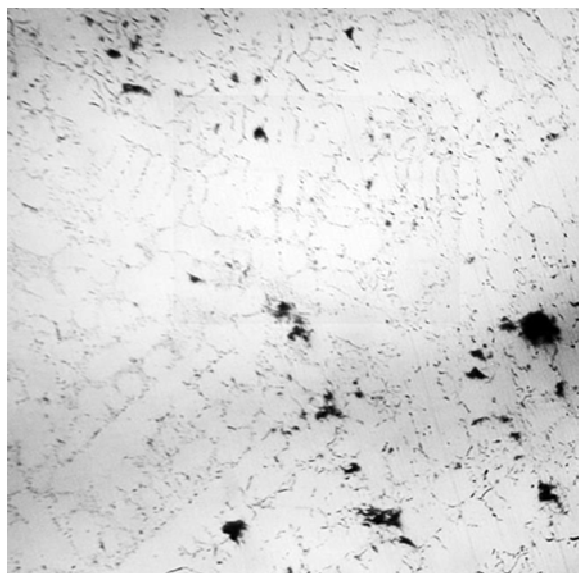
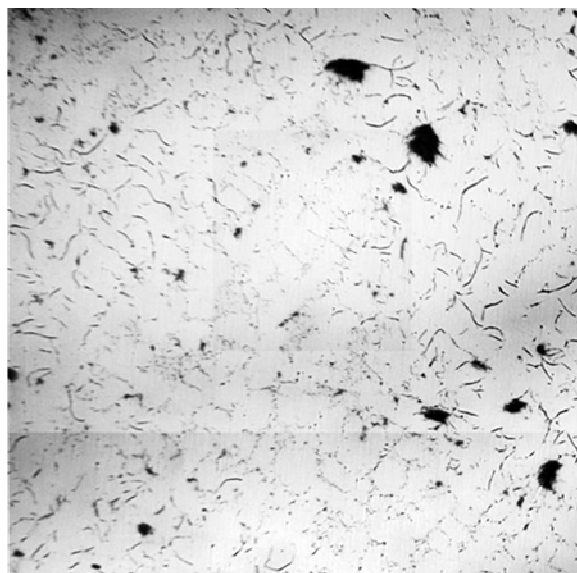
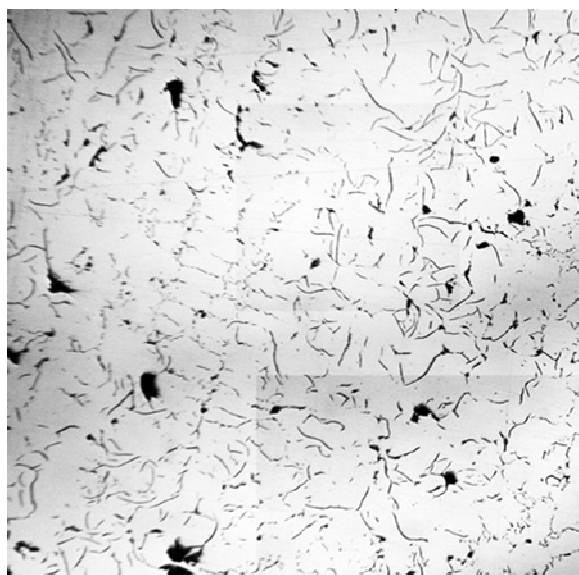
### 3. ОБРОБЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ РОЗПЛАВ ЧАВУНУ

Для модифікування одержано серію зразків із сірого (% мас. част.: C = 3,07-3,15; Si = 2-2,44; Mn = 0,5-0,6; Cr ≤ 0,1; Ni ≤ 0,2; Cu ≤ 0,1; S = 0,055-0,06; P = 0,043-0,056) та зносостійкого хромистого (% мас. част.: C = 2,63; Si = 0,63; Mn = 0,76; Cr = 4,25 – 9,06; Ni ≤ 0,2; Cu ≤ 0,1; S = 0,09; P = 0,043) чавунів, в які вводили наночастинки SiO<sub>2</sub>, SiC, WC, TiC, TiO<sub>2</sub>, та суміш наночастинок TiN та TiB<sub>2</sub>.

Установлено, що незалежно від хімічного складу наночастинок, їх кристалічної будови просторової групи, структурного типу, періоду ґратки, щільності, температури плавлення та інших параметрів, усі досліджені наночастинки мають близький модифікуючий ефект, незважаючи на істотні структурні відмінності.

Вихідний сірий чавун має ферито-перлітну структуру (П85, Ф15) з міждендритним точковим графітом (рис. 3.1). При введенні у вихідний сірий чавун наночастинок SiO<sub>2</sub> до 0,1 %, мас. част. графіт збільшується стає більш щільним з розміром включень 45-90 мкм. При цьому зберігається міждендритний розподіл графіту, а матриця чавуну стає повністю перлітною і дисперсність перліту зменшується з 1,6 мкм до 0,4 (Пд0,4).

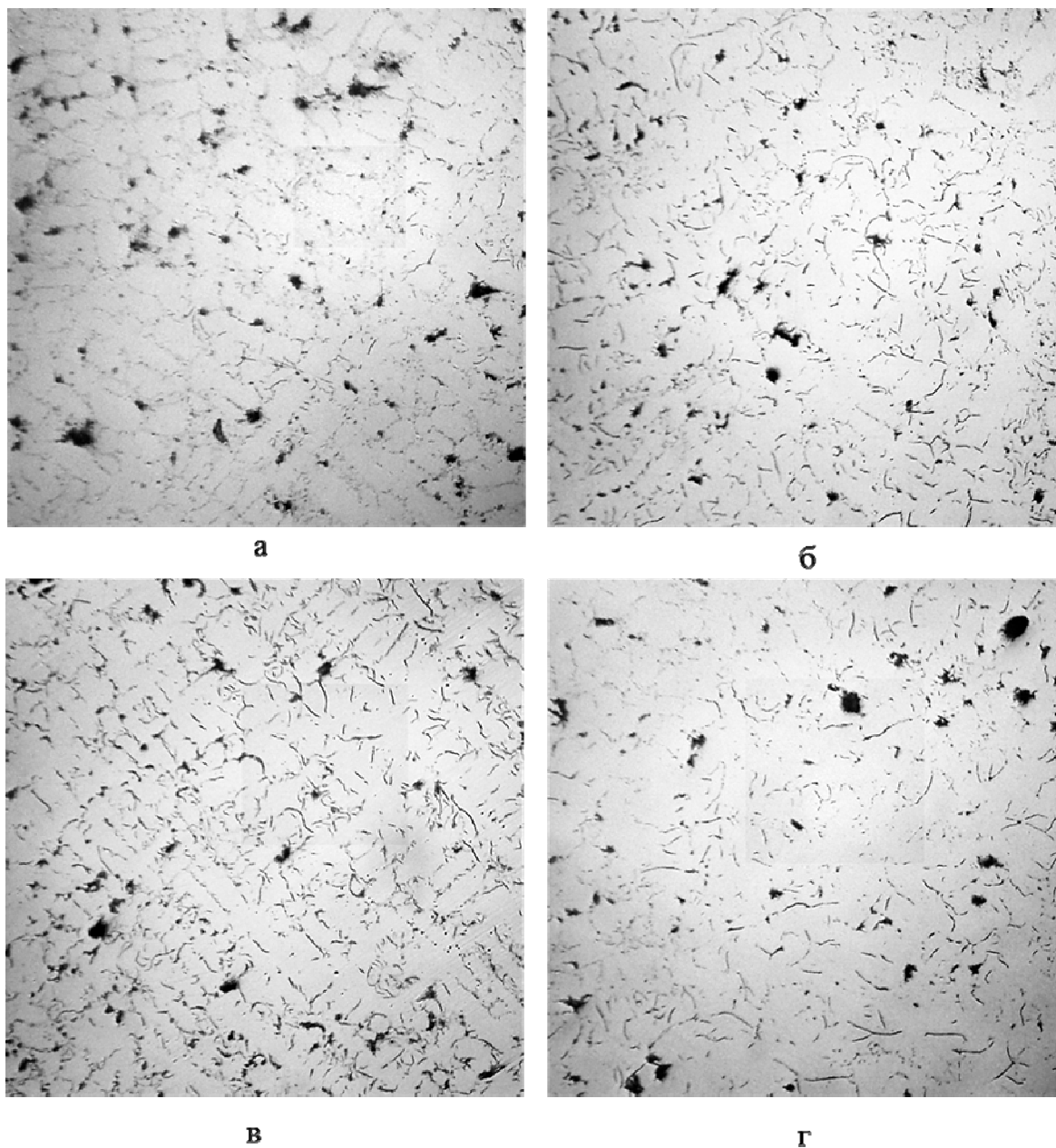
При введенні наночастинок суміші TiN і TiB<sub>2</sub>, карбіду титану TiC та карбіду вольфраму WC з додаванням гексахлоретану (C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) в сірий чавун кількість міждендритного пластинчастого графіту збільшується у двое, а розмір включень графіту збільшується до 45 мкм. Можливо гексахлоретан сприяє графітизації та розподіленню наночастинок в об'ємі рідкого металу (рис. 3.2).

**а****б****в****г**

а - вихідний чавун; б - 0,05 %, мас. част.  $\text{SiO}_2$ ; в - 0,1 %, мас.част.

$\text{SiO}_2$ ; г - 0,14 %, мас.част.

Рисунок 3.1 – Вплив концентрації гідрофобних наночастинок  $\text{SiO}_2$  на структуру графітних вкраплин сірого чавуну; Ч100



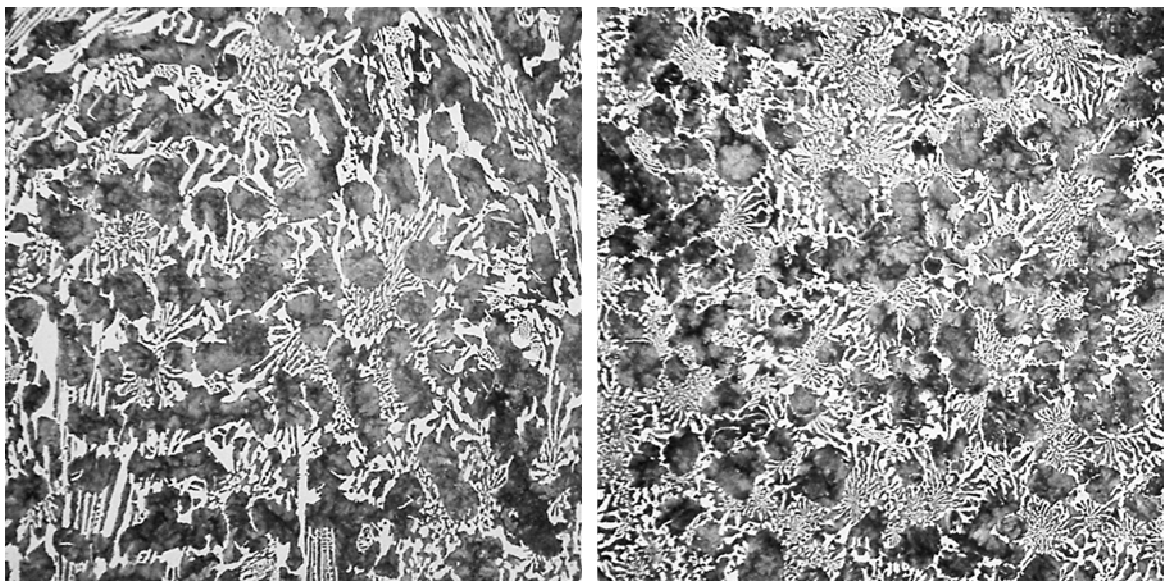
а - вихідний чавун; б - 0,4 %, мас. част. суміші  $\text{TiN}$  і  $\text{TiB}_2$ ; в - 0,4 %, мас. част.  $\text{TiC}$ ; г - 0,4 %, мас. част.  $\text{WC}$

Рисунок 3.2 – Вплив концентрації різних наночастинок ( $\text{TiN}$  і  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ) з додаванням гексахлоретану (0,04 %, мас. част.  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) на структуру графітних включень сірого чавуну; Ч 100

При введенні наночастинок оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  у зносостійкий хромистий чавун (10 %, мас. част. Cr) подрібнюється аустеніто-хромистокарбідна евтектика ( $\text{A}+(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ ) і перліт (рис. 3.3). Аустеніто-хромистокарбідна евтектика, як правило, кристалізується при більш високій температурі. Конгломерат фаз (ледебуритна евтектика, голки легованого цементиту і дендрити перліту) стає більш грубим при введенні телуриду вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,14 %, мас. част. в зносостійкий хромистий чавун (3,5 %, мас. част. Cr) (рис. 3.4).

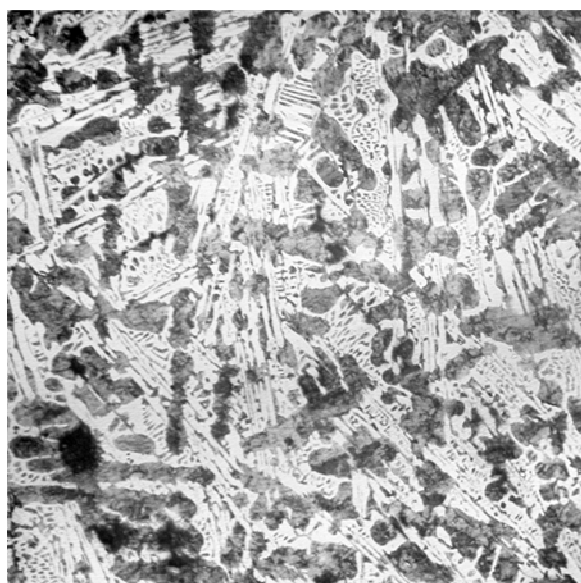
У даній роботі для відбілювання сірого чавуну та збільшення його твердості використовували телурид вісмуту ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) з добавками селену та сурьми, який стримує ріст графіту та сприяє утворенню цементиту (рис. 3.4). Як і в попередньому прикладі структурні складові стають більш грубими при введенні телуриду вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,15 %, мас. част. (рис. 3.4г). Добавка наночастинок оксиду кремнію до телуриду вісмуту була використана в якості поверхнево-активної речовини. Нанорозмірні частинки  $\text{SiO}_2$  адсорбуються на поверхні мікронних частинок телуриду вісмуту та зменшують випаровування останніх. Таким чином в роботі домагалися ефекту відбілювання чавуну при менших витратах цього інтерметаліду. Досліджено, що твердість сірих чавунів збільшується в 2,2 рази при додаванні телуриду вісмуту – з 25 HRC у вихідному сірому чавуні до 56 HRC у зразку з масовою часткою  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,15 %.

Таким чином показано, що оптимальний масова частка нанопорошку, яка забезпечує максимальне подрібнення структури сплаву та найбільш високий рівень властивостей, складає від 0,005 %, мас. част. до 0,05 %, мас. част., а при подальшому збільшенні кількості наночастинок структурні елементи сплаву збільшуються.

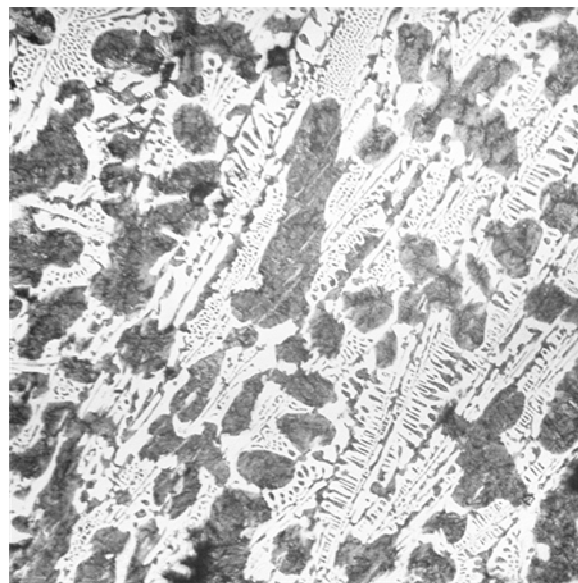
**а****б**

а - вихідний чавун; б - 0,02 %, мас. част.  $\text{SiO}_2$

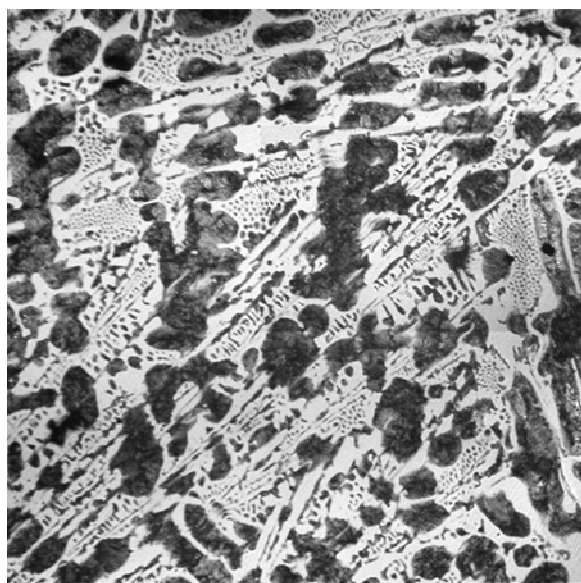
Рисунок 3.3 – Вплив концентрації гідрофобних наночастинок  $\text{SiO}_2$  на аустеніто-хромистокарбідну евтектику зносостійкого чавуну з масовою часткою хрому 10 %; Ч250



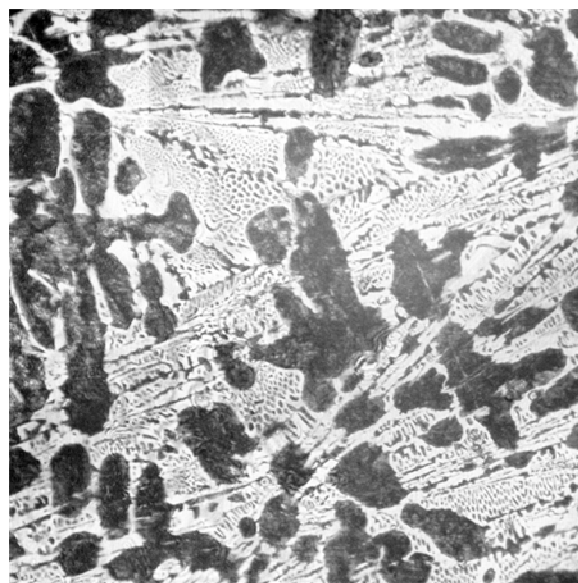
а



б



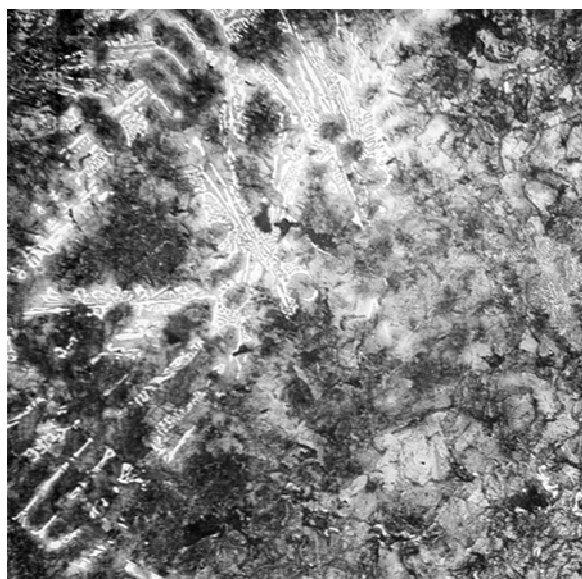
в



г

а - вихідний чавун; б - 0,025 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; в - 0,06 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; г - 0,14 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

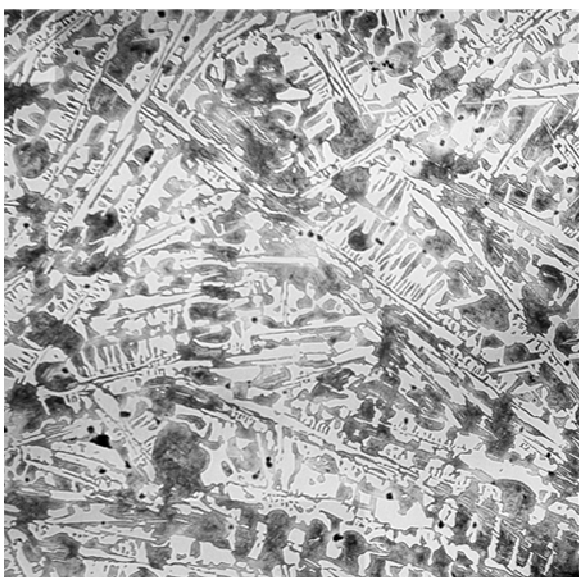
Рисунок 3.4 – Вплив концентрації телуриду вісмуту на структурні складові зносостійкого чавуну з масовою часткою хрому 3,5 %; Ч 250



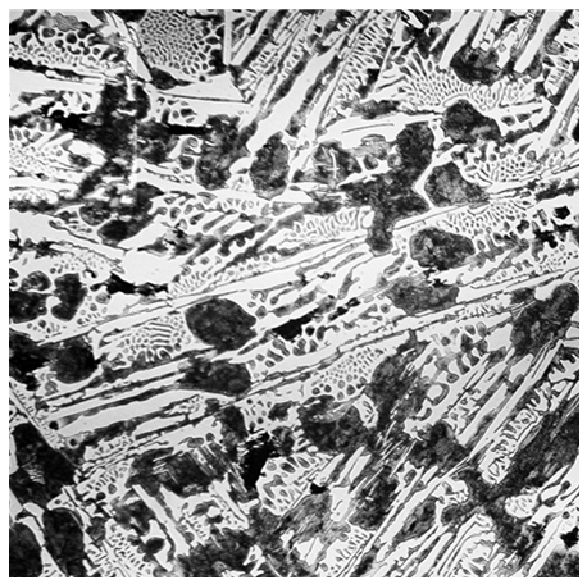
а



б



в



г

а - вихідний чавун; б - 0,05 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; в - 0,09 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; г - 0,15 % мас. част.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Рисунок 3.5 – Вплив концентрації телуриду вісмуту на структурні складові сірого чавуну; Ч 250



### 3.1 Висновки до розділу 3

1. Показано, що оптимальний масова частка нанопорошку, яка забезпечує максимальне подрібнення структури сплаву та найбільш високий рівень властивостей, складає від 0,005 %, мас. част. до 0,05 %, мас. част..
2. При додаванні в розплав гексахлоретан сприяє графітизації та розподіленню наночастинок в об'ємі рідкого металу.
3. Незалежно від хімічного складу наночастинок, їх кристалічної будови просторової групи, структурного типу, періоду ґратки, щільності, температури плавлення та інших параметрів, усі досліджені наночастинки мають близький модифікуючий ефект, незважаючи на істотні структурні відмінності.

## **4 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА**

### **4.1 Техніко-економічне обґрунтування НДР**

#### **4.1.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження**

Підвищення рівня властивостей відомих і розробка нових металевих матеріалів ґрунтується, в основному, на застосуванні рафінувальних переплавів, легування, модифікування і термічної обробки. В даний час багато зусиль направлено на зниження маси металевих конструкцій. Це пов'язано з прагненням зменшити витрати матеріалів і енергоресурсів. У країнах Європи і США, де постійно зростають обмеження на викиди вуглекислого газу в атмосферу, виробники прагнуть знизити вагу автомобілів, щоб зменшити споживання палива. Значне підвищення фізико-механічних характеристик металів та їх сплавів можливо за допомогою модифікування порошковими наноматеріалами, що дозволить знизити масу виробів при збереженні необхідних характеристик міцності. В даний час в літературі з'являються нові терміни – “наномодифікатори” і “наномодифікування”, коли в метали і сплави додають нанорозмірні частинки.

#### **4.1.2 Цілі і завдання НДР**

Основною метою виконання роботи є дослідження отриманих структур та фізико-механічних характеристик залізовуглецевих сплавів промодифікованих нанодисперсними частинками..

Завданнями дипломної роботи є:

Аналіз літературних даних за темою НДР, та обґрунтування напрямку досліджень;

- Розроблення методик проведення досліджень за заданою темою;
- Синтез порошків для подальших досліджень;
- Проведення досліджень;
- Одержання дослідних зразків;
- Дослідження структури та фізико-механічних характеристик;
- Узагальнення отриманих даних і лабораторних випробувань

## **4.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження**

Дана науково-дослідницька робота виконується в Фізико-технологічному інституті металів та сплавів у відділі композиційних матеріалів.

Розрахунок усіх витрат на НДР, пов'язаних з виконанням даної теми, дає можливість встановити її кошторисну вартість. Планування забезпечує зниження трудових і матеріальних витрат з метою отримання найкращих результатів за найменших витрат. Планова собівартість визначається за наступними видатковими статтями:

- Заробітна плата науково-дослідницького персоналу;
- Єдиний соціальний внесок;
- Вартість спеціального обладнання для виконання НДР;
- Вартість матеріалів, необхідних для проведення НДР;
- Витрати на службові відрядження;
- Інші прямі витрати по темі;
- Накладні витрати.

### **4.2.1 Заробітна плата науково-дослідницького персоналу**

Витрати за цією статтею складаються з основного та додаткового фонду заробітної платні. Витрати за цією статтею включають в заробітну плату працівників усіх категорій, зайнятих виконанням робіт з даної теми.

Розрахунок витрат основної заробітної платні ведеться на основі даних про трудомісткість виконання окремих етапів НДР та денної заробітної платні виконавців (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Розрахунок денної заробітної платні виконавців теми

Виконавець	Місячний оклад, грн.	Денна ЗП, грн.
Відповідний виконавець теми	13568	646,09
Інженер I категорії	6096	290,28
Технік I категорія	5209	248,05

Таблиця 4.2 – Трудомісткість різних етапів виконання науково дослідної роботи

Етапи НДР	Трудомісткість, людино/днів		
	Відповідальний виконавець теми	Інженер III категорії	Інженер-дослідник
Аналіз фахових публікацій з теми НДР		10	10
Розробка методик	5	5	5
Підготовка обладнання		2	8
Синтез порошкових матеріалів		2	3
Дослідження структури нанопорошків		4	5
Модифікування розплавів		4	5
Обговорення результатів та оформлення НДР	5	3	5
Разом	10	30	41

Тривалість різних етапів виконання НДР наведена в табл.2.

Величина прямого фонду заробітної платні (ПФЗП) визначається як добуток трудомісткості на денну заробітну платню виконавця:

$$\text{ПФЗП} = 10 \cdot 646,09 + 30 \cdot 290,28 + 41 \cdot 248,05 = 25339,35 \text{ грн.} \quad (4.1)$$

#### **4.2.2 Єдиний соціальний внесок**

Відрахування на соціальні заходи складає 22% від суми основної та додаткової заробітної платні:

$$\text{ВС} = \text{ПФЗП} \cdot 0,22 = 25339,35 \cdot 0,22 = 5574,65 \text{ грн.} \quad (4.2)$$

#### **4.2.3 Витрати на спеціальне обладнання для проведення експериментів**

В роботі використовувались наступні прилади та обладнання: ВЧ-15, вакуумна піч, електронні ваги, установки для синтезу нанодисперсних порошків, електронний мікроскоп, персональний комп'ютер.

Дане обладнання вже було придбано раніше і використовується для виконання інших НДР, тому витрати на придбання, утримання та експлуатацію обладнання відносяться до статті «накладні витрати».

#### **4.2.4 Витрати на матеріали**

До цієї статті витрат відносяться витрати на придбання основних матеріалів, комплектуючих виробів та напівфабрикатів.

Ціну матеріалів та покупних виробів визначають за ринковими цінами.

Для отримання дослідних зразків були використані наступні матеріали: мікродисперсний залізний порошок, нанодисперсні порошки різних металів, чавун марки СЧ20, спирт, дистильована вода.

Дані про основні матеріали наведені в табл. 4.3

Таблиця 4.3 – Вартість основних матеріалів

Найменування матеріалу	Кількість, кг (л)	Ціна за кг (л), грн.	Сума, грн.
Мікродисперсний залізний порошок	0,5	1200	600
Нанодисперсні порошки різних металів	0,5	1500	750
Чавун марки СЧ20	10	7	70
Спирт	1	100	100
Дистильована вода	1	20	20
Всього			1540

Транспортно-підготовчі витрати ВТР. складають 10% від ринкової вартості:

$$\text{ВТР.} = 1540 \cdot 0,1 = 154 \text{ грн.} \quad (4.3)$$

Повна сума витрат на матеріали:

$$1540 + 154 = 1694 \text{ грн.} \quad (4.4)$$

#### 4.2.5 Витрати на службові відрядження

Згідно з планом даної НДР службові відрядження не передбачаються.

#### 4.2.6 Інші витрати за темою

Ця стаття поєднує в собі всі витрати на проведення НДР, які не увійшли до попередніх статей (оплата спеціалістів з інших організацій, оплата консультацій, використання обладнання інших організацій та інше). При проведенні роботи на інші прямі витрати відводять 10% від суми прямих витрат на НДР:

$$VI = (25339,35 + 5574,65 + 1694) \cdot 0,1 = 3260,8 \text{ грн.} \quad (4.5)$$

#### 4.2.7 Накладні витрати

До накладних витрат відносяться:

- заробітна платня адміністративно-управлінського персоналу, господарського та обслуговуючого персоналу з нарахуванням органам страхування;
- витрати на придбання допоміжного обладнання;
- витрати по охороні праці та на техніку безпеки;
- амортизація устаткування;
- інші загальногосподарські та дослідницькі витрати.

$$NB = (B_m + ZO\Phi + BC + VI) \cdot 0,2, \quad (4.6)$$

де  $B_m$  – вартість матеріалів, покупних виробів та напівфабрикатів;

$ZO\Phi$  – фонд заробітної плати;

$BC$  – відрахування на соціальне страхування;

$VI$  – інші витрати.

$$NB = (1694 + 25339,35 + 5574,65 + 3260,8) \cdot 0,2 = 7173,76 \text{ грн.}$$

Розрахунок за всіма статтями витрат зведено до табл. 4.4

Таблиця 4.4 – Плановий кошторис витрат на виконання НДР

Стаття витрат	Умовні позначення	сума	
		грн.	%
Заробітна плата виконавців	З <sub>ОФ</sub>	25339,35	58,87
Єдиний соціальний внесок	В <sub>С</sub>	5574,65	12,95
Витрати на спеціальне обладнання для проведення експериментів	В <sub>о</sub>	-	-
Витрати на матеріали	В <sub>М</sub>	1694	3,95
Витрати на відрядження	-	-	-
Інші витрати по темі	В <sub>І</sub>	3260,8	7,57
Накладні витрати	Н <sub>В</sub>	7173,76	16,66
Разом		43042,56	100

### 4.3 Економічна ефективність НДР

Дана НДР являє собою частину комплексної теми, у зв'язку з цим розрахунок прямої ефективності її результатів не виконується. У цьому випадку можна застосувати оцінку умовної ефективності по окремих її характеристиках:

- важливість розробки ( $K_1$ );
- можливість використання результатів розробки ( $K_2$ );
- теоретичне значення та рівень новизни ( $K_3$ );
- складність розробки ( $K_4$ ).



Шкала для оцінки важливості розробки  $K_1$ :

1. Ініціативна робота, яка не є а ні частиною комплексної програми, а ні завданням директивних органів – 1;

2. Робота, яка виконується за договором про науково-технічні допомоги – 3;

3. Робота представляє собою частину відомчої програми – 5;

4. Робота представляє собою частину відомчої комплексної програми – 7;

5. Робота виконується як частина міжнародної комплексної програми – 8;

Приймаємо показник важливості розробки  $K_1 = 8$ .

Шкала для оцінки можливості використання результатів розробки  $K_2$ :

1. Результати розробок можуть бути використані в даному підрозділі – 1;

2. Результати розробки можуть бути використані в даній організації – 3;

3. Результати розробки можуть бути використані в багатьох організаціях – 5;

4. Результати розробки можуть бути використані в масштабах галузі – 8;

5. Результати розробки можуть бути використані в багатьох різноманітних галузях – 10;

Приймаємо показник  $K_2 = 8$ .

Шкала для оцінки теоретичної значимості і рівня нововведення  $K_3$ :

1. Аналіз узагальнення і класифікація відомої інформації, подібні результати були відомі в досліджуваній області – 2;

2. Одержання нової інформації, що доповнить подання про суттєвість досліджуваних процесів, не відомої в дослідницькій області – 3;

3. Одержання нової інформації, яка частково міняє уявлення про суттєвість дослідження процесів, не відомих раніше – 5;

4. Створення нових теорій, методик і т. п. – 6;

5. Одержання інформації, яка служить формуванню нових напрямків – 8;

Приймаємо показник  $K_3 = 3$ .

Шкала для оцінки показників складності дослідження  $K_4$ :

1. Робота виконується одним підрозділом, витрати менше 20 тис.грн. – 1;
2. Робота виконується одним підрозділом, витрати 20...100 тис.грн. – 3;
3. Робота виконується одним підрозділом, витрати 100...200 тис.грн. – 5;
4. Робота виконується з урахуванням багатьох підрозділів, витрати від 200 тис.грн. до 1 млн.грн. – 7;
5. Робота виконується декількома організаціями, витрати понад 1млн.грн. – 9.

Приймаємо показник  $K_4 = 3$ .

Загальна оцінка вираховується перемноженням коефіцієнтів. Умовний ефект на кожен бал становить 200 грн.

$$E^y_o = 200 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4, \quad (4.7)$$

де  $K_1$  – важливість розробки;

$K_2$  – можливість використання результатів розробки;

$K_3$  – теоретичне значення та рівень новизни;

$K_4$  – складність розробки.

$$E^y_o = 200 \cdot 8 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 3 = 115200 \text{ грн.}$$

Умовний ефект НДР:

$$E^y_{\text{НДР}} = E^y_o - E_n \cdot Z_{\text{НДР}}, \quad (4.8)$$

де  $E^y_o$  – загальна оцінка;

$E_n$  – нормативний коефіцієнт економічної ефективності;

$Z_{\text{НДР}}$  – витрати на виконання НДР.

$$E^y_{\text{НДР}} = 115200 - 0,15 \cdot 43042,56 = 108743,62 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом ефективності  $E$ , який характеризує частку загального ефекту від розробки на умовну одиницю витрат і розраховується за формулою:

$$E = E_{\text{НДР}}^y / Z_{\text{НДР}}, \quad (4.9)$$

де  $E_{\text{НДР}}^y$  – умовний ефект НДР;

$Z_{\text{НДР}}$  – витрати на виконання НДР.

$$E = 108743,62 / 43042,56 = 2,53$$

Отже, судячи з розрахованого коефіцієнта, виконання даної НДР є економічно обґрунтованим.

#### **4.3.1 Висновки до розділу**

1. Розраховано планову кошторисну вартість магістерської дисертації.
2. Проведено економічний аналіз ефективності даної магістерської дисертаційної роботи та виявлено, що дане дослідження є раціональним для проведення з економічної точки зору.

## **5. БІЗНЕС-ПРОЕКТ**

### **5.1 Склад команди**

Фізико Технологічний Інститут Металів і Сплавів Національної Академії Наук України, відділ фізико-хімії сплавів.

Лідер команди:

Поліно В.П. (студент)

Генератор ідей

Верховлюк А.М.(д.т.н.заст. директора з наукової роботи,)

Опонент:

Сергієнко Р.А. (к.т.н)

Маркетолог:

Смірнова Я.О. (студент)

Технолог:

Скрипник А.І. (студент)

### **5.2 Назва проекту**

«Модифікування залізовуглецевих розплавів нанодисперсними порошковими матеріалами».

### **5.3 Короткий опис проекту**

Модифікування залізовуглецевих розплавів нанодисперсними порошковими матеріалами, вирішує наступні задачі:

- підвищення рівня механічних властивостей;
- підвищення економічної ефективності використання залізовуглецевих сплавів.

Данні модифікатори дозволяють суттєво підвищити рівень механічних властивостей виливків. Основне застосування – машинобудування, верстатобудування, лиття відповідальних виливків.

## **5.4 Бізнес-модель**

### **5.4.1 Цінний продукт**

Методика обробки залізовуглецевих сплавів нанодисперсними частинками:

- Корпуси двигунів;
- Вали ;
- Виливки відповідального призначення та ін..

### **5.4.2 Сегмент споживачів**

Працюючі компанії оборонної промисловості, а також підприємства що займаються верстатобудуванням.

ПАТ «ХАРКІВСЬКИЙ ТРАКТОРНИЙ ЗАВОД ІМ.ОРДЖОНІКІДЗЕ»

ПАТ «ХРОМ-СТАЛЬ»

ПАТ «ПОЛТАВСЬКИЙ ТУРБО-МЕХАНІЧНИЙ ЗАВОД»

ПАТ «КИЇВСЬКИЙ БРОНЕТАНКОВИЙ ЗАВОД»

ПАТ «МОТОР СІЧ».

### **5.4.3 Канали збуту**

Застосовуються прямі канали збуту, пов'язані з переміщенням товарів і послуг без участі посередників. Вони забезпечують доступ до кінцевого споживача, що дає такі вагомі переваги, як можливість збирання маркетингової інформації та прямий вплив на споживачів, але потребує значних фінансових коштів. Прямі канали використовують

переважно ті виробники, які намагаються контролювати свою маркетингову програму і працюють на обмежених цільових ринках.

#### **5.4.4 Взаємодія із споживачами**

Формується база лояльних споживачів, створюють і послідовно підтримують на високому рівні їх досвід споживання продукту, зосереджуючись на областях, що дійсно мають найбільше значення для споживачів. Завод не просто працює над підвищенням залучення до роботи працівників своєї компанії, але створює внутрішню культуру високих досягнень, яка дозволяє надавати щось більше, ніж стандартний набір виробів та технологій, що і стимулює подальше зростання бізнесу.

#### **5.4.5 Прибуток (монетизація)**

Отримання прибутку від продажу методики оброблення залізовуглецевих сплавів нанодисперсними порошками, а також від проведення курсів лекцій по роботі з нанодисперсними порошками і їх отриманню.

#### **5.4.6 Ключові види діяльності**

1) Наукова діяльність – це інтелектуальна творча діяльність, спрямована на одержання та використання нових знань. Основними її формами є фундаментальні та прикладні наукові дослідження.

2) Виробництво нанодисперсних порошків – певний технологічний процес отримання порошків певного розміру.

3) Маркетингова діяльність – являє собою творчу управлінську діяльність, завдання якої полягає в розвитку ринку товарів, послуг і робочої сили шляхом оцінки потреб споживачів, а також у проведенні

практичних заходів для задоволення цих потреб.

#### **5.4.7 Ключові ресурси**

Матеріальні – нанодисперсні порошки . Охоронні документи (патенти).  
Науково-технічні працівники.

#### **5.4.8 Ключові партнери**

Постачальники сировини – НАН України.

Постачальник енергоресурсів – ПАТ «Київенерго».

Партнери з надання логістичних послуг – Асоціація «Український логістичний альянс», ТОВ «Авангард логістик».

Партнери з надання маркетингових послуг – ТОВ «Kiev Leading Media»,  
ТОВ «SEO – studio».

#### **5.4.9 Витрати**

Витрати на оренду промислових потужностей. Витрати на  
ресурсозабезпечення, логістику, маркетинг, підтримку інтернет-ресурсів.

### **5.5 Споживчі властивості товару**

Вироби, виготовлені з використанням даних порошків, мають вищі механічні і технологічні характеристики, при однаковій собівартості з аналогічними зразками представленими на ринку, що робить їх більш конкурентоспроможними, в порівнянні з існуючими аналогами.

### **5.6 Дослідження ринку**

За результатами аналізу існуючого ринку продукції аналогічного призначення можна зробити висновок, що:

- річний світовий обсяг виробництва виробів аналогічного призначення становить близько 275 млн. \$;
- модифікатори, які використовуються на сьогодні для модифікування залізовуглецевих сплавів програють за показниками економічності та впливом на експлуатаційні характеристики отримуваних виливків.

### **5.7 Дослідження конкурентного оточення**

Було проаналізовано матеріали і методи модифікування, що використовують українські підприємства, а також підприємств Європи і СНД. Аналогів запропонованим нами методики оброблення залізовуглецевих сплавів не було виявлено.

Ймовірних конкурентів немає.

### **5.8 Маркетингова стратегія просування**

Маркетингова стратегія просування проекту складатиметься з:

- просування проекту в мережі Internet;
- участі у галузевих виставках та конференціях;
- проведення презентацій для потенційних покупців;
- зустрічей безпосередньо на підприємствах, які займаються виготовленням виливків із залізовуглецевих сплавів;
- поступовим опануванням ринку України та виходом на міжнародний ринок.

### **5.9 Елементи фінансового плану**

#### **5.9.1**

#### **Опис бізнес – проекту**



Мета проекту – отримання прибутку шляхом продажу методики обробки залізовуглецевих розплавів.

Актуальність проекту – оскільки вироби, на основі залізовуглецевих сплавів є переважаючими в промисловості, а вимоги до їх характеристик постійно зростають, нами було запропоновано недорогу методику підвищення якості продукції, що випускається ливарними підприємствами.

### **5.9.2 Опис товару/ послуги/ технології**

Приблизна номенклатура виробів:

- Корпуси двигунів;
- вали;
- виливки відповідального призначення та ін;

### **5.9.3 Маркетинг та продаж**

Цільовий сегмент – B2B. Виробники верстатів і середньо- та високовідповідальних виливків на території України, Європи та СНД.

Маркетингова стратегія просування проекту включає в себе:

- просування проекту в мережі Internet;
- участь у галузевих виставках та конференціях;
- проведення презентацій для потенційних покупців.

Для продажу застосовуються прямі канали збуту:

- безпосередній контакт з потенційними покупцями;
- збут через інтернет-ресурси.

### **5.9.4 Фінансовий план.**

На поточному етапі існування проекту фінансовий план у необхідному обсязі не прораховувався. Однак, розраховано, що заплановані інвестиції для впровадження у виробництво та виробництва готових виробів в межах одного підприємства-виробника становлять:

- оренда промислових потужностей: 8000 \$
- відпрацювання методики в умовах виробництва: 2500 \$
- ресурсозабезпечення: 1750 \$
- затрати на логістику, маркетинг, з/п: 4500 \$

Поточна ситуація по проекту:

- проект на стадії відпрацювання та удосконалення
- в наявності є дослідні зразки;

### 5.9.5 Резюме

Проект призначений для вирішення проблеми ефективного і недорогого підвищення характеристик залізобетонних сплавів, з можливістю швидкого впровадження в виробництво.

Заплановані інвестиції для впровадження у виробництво на одному підприємстві становлять 500 \$.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Установлено, що незалежно від хімічного складу наночастинок, їх кристалічної будови просторової групи, структурного типу, періоду ґратки, щільності, температури плавлення та інших параметрів, усі досліджені наночастинок мають близький модифікувальний ефект, незважаючи на істотні структурні відмінності.
2. Оптимальний масова частка нанопорошку, яка забезпечує максимальне подрібнення структури сплаву та найвищий рівень властивостей, складає від 0,005 % до 0,05 %, мас. част..
3. Установлено, що розміри частинок призводять до збільшення їх електричної і поверхневої активності, що може суттєво вплинути на параметри змочування. У результаті цього вони змочуються й тому не виділяються із об'єму на поверхню
4. Проведено економічний аналіз ефективності даної магістерської дисертаційної роботи та виявлено, що результати дослідження є раціональними з економічної точки зору для впровадження, оскільки використовуються недорогі матеріали.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Задиранов А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов / А.Н. Задиранов, А.М. Кац. – М.: Издательство Российского Университета дружбы народов, 2007. – 228 с. – ISBN 978-5-209-02785-0.
2. Леках С.Н. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении / С.Н. Леках, Н.И. Бестужев. – Минск: Наука и техника, 1992. – 269 с.
3. Непрерывная разливка сортовой заготовки: Монография. / А.Н. Смирнов, С.В. Куберский, А.Л. Подкорытов, В.Е. Ухин, А.В. Кравченко, А.Ю. Оробцев. – Донецк: Цифровая типография, 2012. – 417 с.
4. Болдырев Д.А. Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов: Дисс. докт. техн. наук: 05.16.01 / Болдырев Денис Алексеевич. – М., 2009. – 337 с.
5. Крушенко Г.Г. Повышение износостойкости алюминиевых сплавов электроискровым легированием / Г.Г.Крушенко, В.Д.Пинкин, З.А.Василенко // Литейное производство. – 1994. – № 3. – С. 13-14.
6. Крушенко Г.Г. Повышение механических свойств алюминиевых литейных сплавов с помощью ультрадисперсных порошков / Г.Г.Крушенко, Б.А.Балашов, З.А.Василенко и др. // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 17-18.
7. Крушенко Г.Г. Справка о применении УДП в качестве модификатора при литье слитков из алюминиевых деформируемых сплавов полунепрерывным способом, а также в качестве смазки для изготовления волокон методом прессования // Справка о работах, проведенных кафедрой «Литейное производство» на Красноярском металлургическом заводе по применению ультрадисперсных порошков, изготавливаемых ИФХИМС СО АН СССР, в литейном производстве и при обработке металлов давлением. –

Красноярск, 1978. – 10 с.

8. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б.Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 289 с.
9. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г.Ф.Баландин. – М.: Машиностроение, 1973. – 287 с.
10. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии на границе раздела кристалл- расплав / М.П.Дохов // Ж. Физ. Хим. – 1982. – Т. 56. – № 11. – С. 2831-2832.
11. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии твердое тело-расплав в неравновесных системах / М.П.Дохов // Ж. Физ. Хим. – 1984. – Т. 58. – № 7. – С. 1842-1843.
12. Lazaridis M., Kulmala M., et al. Binary heterogeneous nucleation at a non uniform surface // J. Aerosol Sci. – 1991. – V. 23. – № 5. – P. 457-465.
13. Алчагиров В.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием, теория и методы исследования / В.Б.Алчагиров, Х.Б.Локонов // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 4. – С. 590-626.
14. Tiller W.A. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids / W.A.Tiller, T.R.Takanashi // Acta metallurgica. – 1969. –V.17. – № 4.
15. Черепанов, А.Н. К теории гетерогенного зародышеобразования на ультрадисперсных сферических частицах / А.Н. Черепанов, В.Т. Борисов // Доклады академии наук. – 1996. – Т. 351. – № 6. – С. 783–785.
16. Сидоров, Е.В. Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования: учебное пособие / Е.В. Сидоров. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с.
17. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру затвердевающего сплава / А.П. Калинина, А.Н. Черепанов, В.Н. Попов, В.А. Полубояров, С.И. Плаксин // Препринт № 5-99. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1999. – 48 с.

18. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А.Ребиндер – М.: Наука, 1978 – 383 с.
19. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г.Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
20. Восель С.В. Изучение методом ЭПР процесса внедрения ионов меди в решетку  $\text{TiO}_2$  при механической активации / С.В.Восель, Э.Е. Помошников, В.А.Полубояров, В.Ф.Ануфриенко // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – Вып. 6. – С. 1501-1504.
21. Полубояров В.А. О возможности образования дырочных центров в дисперсных оксидных структурах / В.А.Полубояров, В.Ф.Ануфриенко, С.В.Восель, Н.Г.Калинина // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – Вып. 3. – С. 751-753.
22. Полубояров В.А. Диссоциативные процессы при механической активации оксида кальция / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, Е.Г.Аввакумов, Н.В.Косова и др. // Сиб. хим. журн. – 1991. – Вып. 5. – С. 115-122.
23. Полубояров В.А. Влияние механической обработки на физико-химические свойства  $\text{MoO}_3$  / В.А.Полубояров, И.А.Паули, З.А.Коротаева, С.Н.Киселевич // Научно-технический семинар «Механохимические процессы»: Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ – Одесса, 1997.– часть 3. – С. 15-17.
24. Полубояров В.А. Исследование влияния механической обработки на физико-химические свойства  $\text{MoO}_3$  / В.А.Полубояров, И.А.Паули, З.А.Коротаева, С.Н.Киселевич, О.А.Кириченко, С.П.Дектярев, А.И.Анчаров // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 38. – № 9. – С. 1-10.
25. Полубояров В.А. Использование механически активированного кварца для модификации свойств полимеров / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, З.А.Коротаева, А.Е.Лапин // Наука производству. – 2002. – № 2. – с. 24-26.
26. Фридель Ж. Дислокации / Ж.Фридель. – М.: Мир, 1967. – 626 с.

27. Полубояров В.А. Возможная роль кооперативного эффекта Яна-Теллера в высокотемпературной сверхпроводимости / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, Е.Г.Аввакумов, О.А.Кириченко, И.А.Паули // Сиб. хим. журн. – 1993. – Вып. 1. – С. 27-36.

28. Полубояров В.А. Механохимические методы получения ультрадисперсных керамических порошков / В.А.Полубояров, З.А.Коротаева, Е.П.Ушакова // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всероссийской конференции. – Обнинск, 1998. – С. 67-68.

29. Упрочнение металлов и сплавов керамическими ультрадисперсными порошками / А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров, М.Ф. Жуков, А.П. Калинина, Е.П. Ушакова, З.А. Коротаева, М.А. Корчагин // Препринт № 6-98. – Новосибирск : ИТПМ СО РАН, 1998. – 20 с.

30. Коротаева З.А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов : автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Коротаева Зоя Алексеевна. – Кемерово, 2008. – 22 с.

31. Решетникова С.Н. Применение нанопорошков химических соединений для повышения физико-механических характеристик изделий машиностроения : дис. канд. техн. наук: 05.02.08 / Решетникова Светлана Николаевна. – Красноярск, 2008. – 125 с.

32. Предтеченский М.Р. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов / М.Р. Предтеченский, А.Н. Черепанов // Литейщик России. – 2010. – № 3. – С. 28–29.

33. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок / В.Е. Хрычиков, В.Т. Калинин, В.А. Кривошеев, Ю.В. Доценко, В.Ю. Селиверстов // Литейное производство. – 2007. – № 7. – С. 2–7.

34. Сабуров В.П. Суспензионное модифицирование стали и сплавов ультрадисперсными порошками / В.П. Сабуров //Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 14–16.

35. Давыдов С.В. Наномодификатор как инструмент генной инженерии структурного состояния расплава чугуна / С.В. Давыдов // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей: сб. докладов Литейного консилиума № 1. – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006. – 40 с.

36. Мамина Л.И. Опыт и перспективы освоения нанотехнологий в литейном производстве / Л.И. Мамина // Литейщик России. – 2009. – № 7. – С. 37–41.

37. Комаров О.С. Формирование структуры чугунных отливок / О.С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. – 244 с.

38. Lora R. Solidification study of gray cast iron in a resistance furnace / R. Lora, A. Dioszegi, L. Elmquist // Key engineering materials. – 2011. – Vol. 457. – P. 108–113.

39. Гаврилин И.В. О выборе рациональных модификаторов / И.В. Гаврилин, Г.С. Ершов, И.К. Калиопин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1974. – № 10. – С. 135–141.

40. Калинин В.Т. О критериальной оценке эффективности модификаторов при обработке чугунов / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 2. – С. 25–29.

41. Теория и практика модифицирования чугуна ультра- и нанодисперсными материалами / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев, Е.В. Меняйло // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 41–45.

42. Влияние нанопорошков тугоплавких соединений на свойства серого чугуна / А.Н. Черепанов, В.О. Дроздов, В.К. Манолов, В.А. Полубояров // Тяжелое машиностроение. – 2012. – № 8. – С. 8–11.

43. Калинин В.Т. Научные основы прогрессивных технологий модифицирования и легирования чугунов для отливок металлургического оборудования : автореф. дис. докт. техн. наук : 05.16.04 / Калинин Андрей Владимирович. – Днепропетровск., 2005. – 38 с.



44. Advanced technologies of cast iron complex alloying and inoculation for mining and smelting equipment parts casting / V.T. Kalinin, V.E. Khrychikov, V.A. Krivosheyev, V.A. Seliverstov, Yu.V. Dotsenko, A.A. Kondrat // Metallurgical and Mining Industry. – 2010. – Vol. 2. – № 1. – P. 13–16.
45. Затуловский С.С. Суспензионная разливка / С.С. Затуловский. – Киев: Наук. думка, 1981. – 260 с.
46. Полубояров В.А. Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и сплавов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева // Наука – производству. – 2002. – № 2. – С. 2–8.
47. Исследование свойств порошка карбонитрида титана, полученного плазмохимическим синтезом / Е.Н. Еремин, Г.Н. Миннеханов, Ю.О. Филиппов, Р.Г. Миннеханов, М.В. Тренихин // Омский научный вестник. – 2010. – Т. 87. – № 1. – С. 27–31.
48. Калинина А.П. Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы: дис. канд. физ.мат. наук: 01.02.05 / Калинина Анна Павловна. – Новосибирск, 1999. – 102 с.
49. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру затвердевающего сплава / А.П. Калинина, А.Н. Черепанов, В.Н. Попов, В.А. Полубояров, С.И. Плаксин // Препринт № 5-99. – Новосибирск : ИТПМ СО РАН, 1999. – 48 с.
50. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов / М.Р. Предтеченский, А.Н. Черепанов, О.М. Тухто, И.Ю. Коваль, А.В. Алексеев // Литейщик России. – 2010. – № 3. – С. 28–29.
51. Черепанов А.Н. К теории гетерогенного зародышеобразования на ультрадисперсных сферических частицах / А.Н. Черепанов, В.Т. Борисов // Доклады академии наук. – 1996. – Т. 351. – № 6. – С. 783–785.
52. Калинина А.П. Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы: дис. канд. физ.-мат. наук

: 01.02.05 / Калинина Анна Павловна. – Новосибирск, 1999. – 102 с.

53. Калинина А.П. Влияние характеристик гетерогенных затравок на свойства первичной кристаллической структуры сплавов / А.П. Калинина, А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров // *Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы: материалы Всероссийской научно-практической конференции.* – Новокузнецк, 2000. – С. 189–190.

54. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.

55. Kopycinski D. Inoculation of chromium white cast iron / D. Kopycinski // *Archives of foundry engineering.* – 2009. – Vol. 9. – Iss. 1. – P. 191–194.

56. Hou Y. Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance and microstructure of high chromium cast iron / Y. Hou, Y. Wang, Z. Pan [etc.] // *Journal of rare earths.* – 2012. – Vol. 30. – № 3. – P. 283–288.

57. Toh C.H. Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions / C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young // *Oxidation of metals.* – 2002. – Vol. 58. – №. 1/2. – P. 3–8.

58. Venkatraman M. The Cr-C (Carbon-Chromium) System / M. Venkatraman, J.P. Neumann // *Bulletin of Alloy Phase Diagramme.* – 1990. – Vol. 11. – №. 2. – P. 152–164.

59. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C / R.J. Chung, X. Tang, D.Y. Li, B. Hinckley, K. Dolman // *Wear.* – 2009. – Vol. 267. – P. 356–361.

60. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron / X.H. Zhi, J.D. Xing, H.G. Fu, B. Xiao // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62. – P. 857–860.

61. Collini L. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron / L. Collini, G. Nicoletto, R. Konecna // *Materials Science and Engineering A.* – 2008. – Vol. 488. – P. 529–539.

62. Borse S.C. Review on grey cast iron inoculation / S.C. Borse, Y.E.

Mangulkar // International Journal of innovative research in science. Engineering and technology. Two days National Conference – VISHWATECH 2014. – 2004. – Vol. 3. – Iss. 4. – P. 30–36.

63. Olsen S.O. Inoculation of grey and ductile iron a comparison of nucleation sites and some practical advises / S.O. Olsen, T. Skaland, C. Hartung // 66th World Foundry Congress, 6–9 September 2004, Istanbul, Turkey; Proceedings. – 2004. – Vol. 1. – P. 12.

64. Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts / I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R. Suarez, J.-M. Gomez, I. Ferrer, J. Lacaze // International journal of cast metals research. – 2007. – Vol. 6. – № 6. – P. 319–324.

65. Effects of alloying elements on the microstructures and mechanical properties of heavy section ductile cast iron / G.S. Cho, K.H. Choe, K.W. Lee, A. Ikenaga // Journal of materials science and technology. – 2007. – Vol. 23. – № 1. – P. 97–101.

66. Effect of silicon additions on the wear properties of grey cast iron / J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, O.I. Awe, A.T. Onwuegbuzie // Journal of minerals and materials characterization and engineering. – 2013. – № 1. – P. 61–67.

67. Jezierski J. Properties of cast iron modifying with use of new inoculants / J. Jezierski, D. Bartocha // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2007. – Vol. 22. – Iss. 1. – P. 25–28.

68. Seidu S.O. Effect of compositional changes on the mechanical behaviour of grey cast iron / S.O. Seidu // Journal of metallurgical engineering. – 2014. – Vol. 3. – Iss. 2. – P. 92–95.

69. Seidu S.O. Influence of heat treatment on the microstructure and hardness property of inoculated grey cast iron / S.O. Seidu, B.J. Kutelu // International journal of engineering and Technology. – 2013. – Vol. 3. – № 9. – P. 888–892.

70. High potency late inoculation of grey cast iron / M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, C.B. Albu, C. Brezeanu, R. Naro // Advanced materials

research. – 2007. – Vol. 23. – P. 303–306.

71. Белов А.Н. Получение качественных отливок из серого чугуна с использованием эффективных модификаторов / А.Н. Белов, А.Н. Анисимов // Литейное производство. – 1995. – № 12. – С. 4–5.

72. Akira O. Inoculation mechanism of grey cast iron / O. Akira, M. Hidekazu // Technology reports Kansai University. – 1994. – № 36. – P. 85–95.

73. Fras, E. An inoculation phenomenon in cast iron / E. Fras, M. Gorny // Archives of metallurgy and materials. – 2012. – Vol. 57. – Iss. 3. – P. 767–777.

74. Effect of inoculating addition on machinability of gray cast iron / F. Ren, F. Li, W. Liu, Z. Ma, B. Tian, // Journal of rare earths. – 2009. – Vol. 27. – № 2. – P. 294–299.

75. Investigation of the mechanical properties of ductile iron produced from hybrid inoculants using rotary furnace / J.O. Alasoluyi, J.A. Omotoyinbo, S.O.O. Olusunle, O.O. Adewoye // International journal of science and technology. – 2013. – Vol. 2. – № 5. – P. 388–393.

76. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings / P. Ferroa, A. Fabrizi, R. Cervob, C. Carollob // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – Vol. 213. – P. 1601–1608.

77. Kopycinski, D. The influence of iron powder and disintegrated steel scrap additives on the solidification of cast iron / D. Kopycinski, J. Dorula, // Metallurgy and foundry engineering. – 2010. – Vol. 36. – № 2. – P. 97–102.

78. Ушаков А.В. Получение ультрадисперсных порошков металлов и их соединений вакуумным дуговым распылением / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 46.

79. Ушаков А.В. Оптимизация режимов распыления при получении ультрадисперсных порошков в дуговом разряде при низком давлении / А.В. Ушаков // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр.

Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 47-49.

80. Ушаков А.В. Эффективность дуговых источников для получения ультрадисперсных порошков / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких и др.// Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 43-45.

81. Ушаков А.В. Установка для получения высокодисперсных порошков/А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тез. докл. Пятой Всерос. конф. – М.: МИФИ, 2000 г. – С. 86-87.

82. Ушаков А.В. Способы регулирования каплеобразования при получении высокодисперсных порошков в плазме вакуумной дуги / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тез. докл. Пятой Всерос. конф. – М.: МИФИ, 2000 г. – С. 88-89.

83. Avari A.R., Desre P.J., Benameur T. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – № 14. – P. 2235.

84. Полубояров В.А. Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов // Перспективные материалы. – 2009. – № 3. – С. 9-15.

85. Патент №2344180 РФ, МПК<sup>7</sup> C21C001/00, C21C007/00. Способ внепечного модифицирования чугунов и сталей / Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Коротаева З.А., Ушакова Е.П.; заявитель и патентообладатель: Полубояров В.А., Черепанов А.Н. – № 2007106678/02; опубл. 20.01.2009.

86. G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov // KONA // Powder and Particle. – 21 – 2003. – P. 76-87.

87. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических

процессов / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1988. – 368 с.

88. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Аввакумова Е. Г.–Новосибирск: Наука, 1991. – 320 с.

89. Kaldre I., Bojarevičs A., Grants I., Beinerts T., Kalvāns M., Milgrāvis M., Gerbeth G. Nanoparticle dispersion in liquid metals by electromagnetically induced acoustic cavitation // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 118. – P. 253-259

90. Косников Г. А. Жидкофазные технологии получения заготовок из алюмоматричных нанокмпозитов (обзор) // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2014. –Т. 7, № 4. – С. 409-415.

91. Калиниченко А. С., Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А. Использование модифицирующей лигатуры, содержащей нанодисперсные порошки активных элементов при получении высокопрочного чугуна с шаровидным графитом // *Литье и металлургия* . – 2015. – № 3 (80). – С. 101–106.

92. Калиниченко А. С., Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А., Зык Н. В., Бородуля В. А., Рабинович О. С. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур // *Литье и металлургия* . – 2015. – № 1